

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>6</sup> : C08F 4/80, 32/04, 32/08, C07F 15/00, B01J 31/00		A1	(11) International Publication Number: WO 97/06185 (43) International Publication Date: 20 February 1997 (20.02.97)
(21) International Application Number: PCT/US96/12654 (22) International Filing Date: 1 August 1996 (01.08.96) (30) Priority Data: 60/001,862      3 August 1995 (03.08.95)      US 60/003,973      19 September 1995 (19.09.95)      US 08/693,789      31 July 1996 (31.07.96)      US (71) Applicant: CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY [US/US]; 1201 East California Boulevard, Mail Code 305- 6, Pasadena, CA 91125 (US). (72) Inventors: GRUBBS, Robert, H.; 1700 Spruce Street, South Pasadena, CA 91036 (US). SCHWAB, Peter; Krahnhollen- weg 23, D-67098 Bad Dürkheim (DE). NGUYEN, Son- Binh, T.; 2044 Pratt Court, Evanston, IL 60201-3116 (US). (74) Agents: BENGTSSON, W., Patrick et al.; Limbach & Limbach L.L.P., 2001 Ferry Building, San Francisco, CA 94111-4262 (US).		(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, ARIPO patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Published <i>With international search report.</i>	
(54) Title: HIGH METATHESIS ACTIVITY RUTHENIUM AND OSMIUM METAL CARBENE COMPLEXES  <div style="text-align: center;"> <p>(a)</p> </div>			
(57) Abstract  <p>Ruthenium and osmium carbene compounds that are stable in the presence of a variety of functional groups can be used to catalyze olefin metathesis reactions on unstrained cyclic and acyclic olefins are disclosed. Also disclosed are methods of making the carbene compounds. The carbene compounds are of formula (a) where M is Os or Ru; R<sup>1</sup> is hydrogen; R is selected from the group consisting of hydrogen, substituted or unsubstituted alkyl, and substituted or unsubstituted aryl; X and X<sup>1</sup> are independently selected from any anionic ligand; and L and L<sup>1</sup> are independently selected from any neutral electron donor. The ruthenium and osmium carbene compounds of the present invention may be synthesized using diazo compounds, by neutral electron donor ligand exchange, by cross metathesis, using acetylene, using cumulated olefins, and in a one-pot method using diazo compounds and neutral electron donors. The ruthenium and osmium carbene compounds of the present invention may be used to catalyze olefin metathesis reactions including, but not limited to, ROMP, RCM, depolymerization of unsaturated polymers, synthesis of telechelic polymers, and olefin synthesis.</p>			

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-510807

(43) 公表日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 7 F 15/00

C 0 7 F 15/00

A

D

C 0 8 F 8/50

C 0 8 F 8/50

C 0 8 G 61/02

C 0 8 G 61/02

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 61 頁)

(21) 出願番号 特願平9-508561  
 (86) (22) 出願日 平成8年(1996) 8月1日  
 (85) 翻訳文提出日 平成10年(1998) 2月3日  
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 6 / 1 2 6 5 4  
 (87) 国際公開番号 W O 9 7 / 0 6 1 8 5  
 (87) 国際公開日 平成9年(1997) 2月20日  
 (31) 優先権主張番号 6 0 / 0 0 1 , 8 6 2  
 (32) 優先日 1995年8月3日  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)  
 (31) 優先権主張番号 6 0 / 0 0 3 , 9 7 3  
 (32) 優先日 1995年9月19日  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 カリフォルニア インスティテュート オ  
 ブ テクノロジー  
 アメリカ合衆国 91125 カリフォルニア  
 州, パサデナ, メイル コード 305-6,  
 イースト カリフォルニア ブルバード  
 1201  
 (72) 発明者 グラップス, ロバート エイチ.  
 アメリカ合衆国 91036 カリフォルニア  
 州, サウスパサデナ, スプレース ストリ  
 ート 1700  
 (74) 代理人 弁理士 平木 祐輔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高メタセシス活性のルテニウムおよびオスミウム金属カルベン錯体

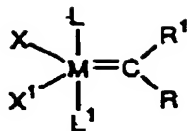
(57) 【要約】

種々の官能基の存在下で安定であり、歪なしの環状および非環状オレフィンに対するオレフィンメタセシス反応の触媒として使用できるルテニウムおよびオスミウムカルベン化合物が開示されている。このカルベン化合物は式(a)で表される。式中、MはOsまたはRuであり；R<sup>1</sup>は水素であり；Rは、水素、置換または未置換アルキル、および置換または未置換アリールから成る群より選ばれ；XおよびYは、独立して、アニオン配位子から選ばれ；L、およびL'は、独立して、中性電子供与体から選ばれる。本発明のルテニウムおよびオスミウムカルベン化合物は、ジアゾ化合物を使用して、中性電子供与体配位子交換によって、クロスメタセシスによって、アセチレンを使用して、累積オレフィンを使用して、およびジアゾ化合物および中性電子供与体を用いたワンポット法によって、合成することができる。本発明のルテニウムおよびオスミウムカルベン化合物は、ROMP、RCM、不飽和ポリマーの解重合、テレケリックポリマーの合成、およびオレフィン合成（ただし、これらに限定されるものではない）などのオレフィンメタセシス反応の触媒として使

用することができる。

## 【特許請求の範囲】

1. 式：



〔式中、

Mは、OsおよびRuから成る群より選ばれ；

R¹は、水素であり；

Rは、水素、置換または未置換アルキル、および置換または未置換アリールから成る群より選ばれ；

XおよびX¹は、独立して、アニオン配位子から選ばれ；

LおよびL¹は、独立して、中性電子供与体から選ばれる〕

で表される化合物。

2. 前記置換アルキルが、アリール、アルコール、チオール、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、およびハロゲンから成る群より選ばれた1つ以上の官能基を含む請求項1記載の化合物。

3. 前記置換アリールが、アルキル、アリール、アルコール、チオール、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、およびハロゲンから成る群より選ばれた1つ以上の官能基を含む請求項1記載の化合物。

4. Rが、

(a) 水素；

(b) C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル；

(c) アリール；

(d) アリール、ハリド、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、および  $C_2 \sim C_2$  アルコシカルボニルから成る群より選ばれた 1 つ以上の基で置換された  $C_1 \sim C_2$  アルキル；

(e)  $C_1 \sim C_2$  アルキル、アリール、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシ、アミノ、ニトロ、およびハリドから成る群より選ばれた 1 つ以上の基で置換されたアリール；

から成る群より選ばれる請求項 1 記載の化合物。

5. R がフェニルであるか、またはクロリド、ブロミド、ヨージド、フルオリド、 $-NO_2$ 、 $-NMe_2$ 、メトキシ、およびメチルから成る群より選ばれた基で置換されたフェニルである請求項 4 記載の化合物。

6. R がフェニルである請求項 5 記載の化合物。

7. R が、水素、メチル、エチル、*n*-ブチル、イソプロピル、 $-CH_2Cl$ 、 $-CH_2CH_2CH_2OH$ 、および  $-CH_2OAc$  から成る群より選ばれる請求項 4 記載の化合物。

8. L および  $L^1$  が、独立して、ホスフィン、スルホン化ホスフィン、ホスフィット、ホスフィニット、ホスホニット、アルシン、スチビン、エーテル、アミン、アミド、スルホキシド、カルボキシル、ニトロシル、ピリジン、およびチオエーテルから成る群より選ばれる請求項 1 記載の化合物。

9. L および  $L^1$  が、独立して、 $PR^3R^4R^5$  [式中、 $R^3$  は、第二級アルキルおよびシクロアルキルから成る群より選ばれ、 $R^4$  および  $R^5$  は、独立して、アリール、 $C_1 \sim C_{10}$  第一級アルキル、第二級アルキル、およびシクロアルキルから成る群より選ばれる] から選ばれたホスフィンである請求項 8 記載の化合物。

10. L および  $L^1$  が、独立して、 $-P(\text{シクロヘキシル})_3$ 、 $-P(\text{シクロペンチル})_3$ 、および  $-P(\text{イソプロピル})_3$  から成る群より選ばれる請求項 9 記載の化合物。

11. L および  $L^1$  が、いずれも、 $-P(\text{フェニル})_3$  である請求項 8 記載の化合物。

12. L および  $L^1$  が同じである請求項 8 記載の化合物。

13. X および  $X^1$  が、独立して、ハロゲン、水素； $C_1 \sim C_2$  アルキル、アリール、 $C_1 \sim C_2$  アルコキシド、アリールオキシド、 $C_3 \sim C_2$  アルキルジケトネート、アリールジケトネート、 $C_1 \sim C_2$  カルボキシレート、アリールもしくは  $C_1 \sim C_2$  アルキ

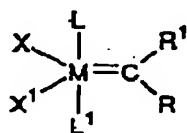
ルスルホネート、 $C_1 \sim C_2$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_2$ アルキルスルホニル、または $C_1 \sim C_2$ アルキルスルフィニル〔ただし、それぞれ任意に、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、またはフェニル基（ただし、任意に、ハロゲン、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、または、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシで置換されていてもよい）で置換されていてもよい〕から成る群より選ばれる請求項1記載の化合物。

14. Xおよび $X^1$ が、独立して、Cl、Br、I、H；ベンゾエート、 $C_1 \sim C_3$ カルボキシレート、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、フェノキシ、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_3$ アルキルチオ、アリール、または $C_1 \sim C_3$ アルキルスルホネート〔ただし、それぞれ任意に、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、またはフェニル基（ただし、任意に、ハロゲン、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、または、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシで置換されていてもよい）で置換されていてもよい〕より選ばれる請求項13記載の化合物。

15. Xおよび $X^1$ が、独立して、Cl、 $CF_3CO_2$ 、 $CH_3CO_2$ 、 $CFH_2CO_2$ 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、PhO、MeO、EtO、トシレート、メシレート、およびトリフルオロメタンスルホネートから成る群より選ばれる請求項14記載の化合物。

16. Xおよび $X^1$ が、いずれも、Clである請求項15記載の化合物。

17. 式：



〔式中、

Mは、OsおよびRuから成る群より選ばれ；

$R^1$ は、水素であり；

Rは、

(a) 水素；

(b)  $C_1 \sim C_4$ アルキル；

(c) フェニル；

(d) ハリド、ヒドロキシ、および $C_2 \sim C_6$ アルコキシカルボニルから成る群より選ばれた1つ以上の基で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；

(e)  $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、アミノ、ニトロ、およびハリドから成る群より選ばれた1つ以上の基で置換されたフェニル；  
から成る群より選ばれた基であり；

Xおよび $X^1$ は、独立して、アニオン配位子から選ばれ；

Lおよび $L^1$ は、独立して、式 $PR^3R^4R^5$ （式中、 $R^3$ は、第二級アルキルおよびシクロアルキルから成る群より選ばれ、 $R^4$ および $R^5$ は、独立して、アリール、 $C_1 \sim C_6$ 第一級アルキル、第二級アルキル、およびシクロアルキルから選ばれる）で表されるホスフィンである]

で表される化合物。

18. 前記置換フェニルがパラ置換である請求項17記載の化合物。

19. Rがフェニルであるか、またはクロリド、ブロミド、ヨージド、フルオリド、 $-NO_2$ 、 $-NMe_2$ 、メトキシ、およびメチルから成る群より選ばれた基で置換されたフェニルである請求項18記載の化合物。

20. Rがフェニルである請求項19記載の化合物。

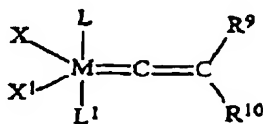
21. Rが、水素、メチル、エチル、n-ブチル、イソプロピル、 $-CH_2Cl$ 、 $-CH_2CH_2OH$ 、および $-CH_2OAc$ から成る群より選ばれる請求項17記載の化合物。

22. Lおよび $L^1$ が、独立して、 $-P(シクロヘキシル)_3$ 、 $-P(シクロペンチル)_3$ 、および $-P(イソプロピル)_3$ から成る群より選ばれる請求項17記載の化合物。

23. Xおよび $X^1$ が、いずれも、Clである請求項17記載の化合物。

24. Rがフェニルであり；MがRuであり；Xおよび $X^1$ がいずれもClであり；Lおよび $L^1$ が同じであって、 $-P(シクロヘキシル)_3$ 、 $-P(シクロペンチル)_3$ 、および $-P(イソプロピル)_3$ から成る群より選ばれる請求項17記載の化合物。

25. 式：



[式中、

Mは、OsおよびRuから成る群より選ばれ；

R<sup>9</sup> および R<sup>10</sup> は、独立して、水素、置換または未置換アルキル、および置換または未置換アリールから成る群より選ばれ；

XおよびX<sup>1</sup> は、独立して、アニオン配位子から選ばれ；

LおよびL<sup>1</sup> は、独立して、中性電子供与体から選ばれる]

で表される化合物。

26. 前記置換アルキルが、アリール、アルコール、チオール、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、およびハロゲンから成る群より選ばれた1つ以上の官能基を含む請求項25記載の化合物。

27. 前記置換アリールが、アルキル、アリール、アルコール、チオール、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、およびハロゲンから成る群より選ばれた1つ以上の官能基を含む請求項25記載の化合物。

28. R<sup>9</sup> および R<sup>10</sup> が、独立して、

(a) 水素；

(b) C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキル；

(c) アリール；

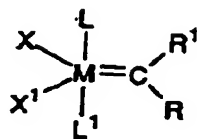
(d) ハリド、アリール、アルコキシ、およびアリールオキシから成る群より選ばれた基で置換されたC<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキル；

(e) ハリド、アルキル、アリール、アルコキシ、およびアリールオキシから成る群より選ばれた基で置換されたアリール；  
から成る群より選ばれる請求項25記載の化合物。

29. MがRuであり；R<sup>9</sup> および R<sup>10</sup> が水素であり；XおよびX<sup>1</sup> がClであり；LおよびL<sup>1</sup> が同じであって、-P(シクロヘキシル)<sub>3</sub>、-P(シクロペンチル)<sub>3</sub>、-P(イソブ

ロピル)<sub>3</sub>、および-P(フェニル)<sub>3</sub>から成る群より選ばれる請求項25記載の化合物。

30. 環状オレフィンを、式：



[式中、

Mは、OsおよびRuから成る群より選ばれ；

R<sup>1</sup>は、水素であり；

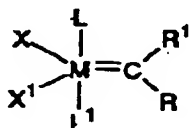
Rは、水素、置換または未置換アルキル、および置換または未置換アリールから成る群より選ばれ；

XおよびX<sup>1</sup>は、独立して、アニオン配位子から選ばれ；

LおよびL<sup>1</sup>は、独立して、中性電子供与体から選ばれる]

で表される化合物と接触させる工程を含む環状オレフィンの重合方法。

31. 非環状オレフィンの存在下で、不飽和ポリマーを、式：



[式中、

Mは、OsおよびRuから成る群より選ばれ；

R<sup>1</sup>は、水素であり；

Rは、水素、置換または未置換アルキル、および置換または未置換アリールから成る群より選ばれ；

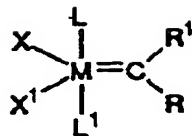
XおよびX<sup>1</sup>は、独立して、アニオン配位子から選ばれ；

LおよびL<sup>1</sup>は、独立して、中性電子供与体から選ばれる]

で表される化合物と接触させる工程を含む不飽和ポリマーの解重合方法。



32. ジエンを、式：



[式中、

Mは、OsおよびRuから成る群より選ばれ；

R<sup>1</sup> は、水素であり；

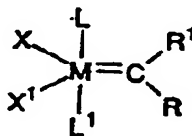
Rは、水素、置換または未置換アルキル、および置換または未置換アリールから成る群より選ばれ；

XおよびX<sup>1</sup> は、独立して、アニオン配位子から選ばれ；

LおよびL<sup>1</sup> は、独立して、中性電子供与体から選ばれる]

で表される化合物と接触させる工程を含む環状オレフィンの合成方法。

33. ジエンを、式：



[式中、

Mは、OsおよびRuから成る群より選ばれ；

R<sup>1</sup> は、水素であり；

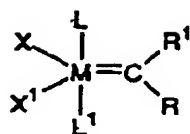
Rは、水素、置換または未置換アルキル、および置換または未置換アリールから成る群より選ばれ；

XおよびX<sup>1</sup> は、独立して、アニオン配位子から選ばれ；

LおよびL<sup>1</sup> は、独立して、中性電子供与体から選ばれる]

で表される化合物と接触させる工程を含む不飽和ポリマーの合成方法。

34. α, ω-二官能性オレフィンの存在下で、環状オレフィンを、式：



[式中、

Mは、OsおよびRuから成る群より選ばれ；

R'は、水素であり；

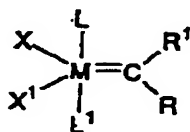
Rは、水素、置換または未置換アルキル、および置換または未置換アリールから成る群より選ばれ；

XおよびX'は、独立して、アニオン配位子から選ばれ；

LおよびL'は、独立して、中性電子供与体から選ばれる]

で表される化合物と接触させる工程を含むメタセシス重合によるテレケリックポリマーの合成方法。

35. 非環状オレフィンを、式：



[式中、

Mは、OsおよびRuから成る群より選ばれ；

R'は、水素であり；

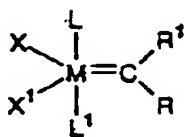
Rは、水素、置換または未置換アルキル、および置換または未置換アリールから成る群より選ばれ；

XおよびX'は、独立して、アニオン配位子から選ばれ；

LおよびL'は、独立して、中性電子供与体から選ばれる]

で表される化合物と接触させる工程を含むメタセシスによるオレフィンの合成方法。

36. 第2の非環状オレフィンの存在下で、第1の非環状オレフィンを、式：



〔式中、

Mは、OsおよびRuから成る群より選ばれ；

R<sup>1</sup>は、水素であり；

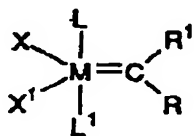
Rは、水素、置換または未置換アルキル、および置換または未置換アリールから成る群より選ばれ；

XおよびX'は、独立して、アニオン配位子から選ばれ；

LおよびL'は、独立して、中性電子供与体から選ばれる〕

で表される化合物と接触させる工程を含むクロスメタセシスによるオレフィンの合成方法。

37. 式：



で表される化合物の合成方法であって、しかも、式 $(\text{OX}^n \text{M}_n \text{L}'^m)_p$ で表される化合物を、式 $\text{RC}(\text{N}_2)\text{R}^1$ で表されるジアゾ化合物と接触させる工程を含む前記方法〔ただし、式中、

Mは、OsおよびRuから成る群より選ばれ；

RおよびR<sup>1</sup>は、独立して、水素、置換または未置換アルキル、および置換または未置換アリールから成る群より選ばれ；

XおよびX'は、独立して、アニオン配位子から選ばれ；

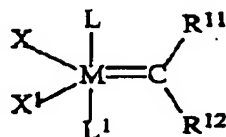
LおよびL'は、独立して、中性電子供与体から選ばれ；

nおよびmは、独立して、0～3であるが、ただしn+m=3であり；

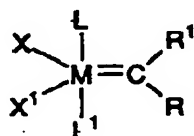
pは、0より大きい整数である〕。

38.  $R^1$  が水素である請求項36記載の方法。

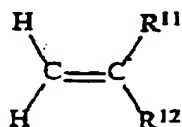
39. 式：



で表される化合物の合成方法であって、しかも、式：



で表される化合物を、式：



で表されるオレフィンと接触させる工程を含む前記方法〔ただし、式中、

$M$ は、OsおよびRuから成る群より選ばれ；

$R^1$  は、水素であり；

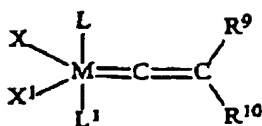
$R$ は、水素、置換または未置換アルキル、および置換または未置換アリールから成る群より選ばれ；

$R^{11}$  および  $R^{12}$  は、独立して、水素、置換または未置換アルキル、および置換または未置換アリールから成る群より選ばれ；

$X$ および $X^1$ は、独立して、アニオン配位子から選ばれ；

$L$ および $L^1$ は、独立して、中性電子供与体から選ばれる〕。

40. 式：



で表される化合物の合成方法であって、しかも、式  $(\text{XX}'\text{M}_n\text{L}_m\text{L}')_p$  で表される化合物を、式  $\text{R}^9\text{CCR}^{10}$  で表されるアセチレンと接触させる工程を含む前記方法〔ただし、式中、

Mは、OsおよびRuから成る群より選ばれ；

$\text{R}^9$  および  $\text{R}^{10}$  は、独立して、水素、置換または未置換アルキル、および置換または未置換アリールから成る群より選ばれ；

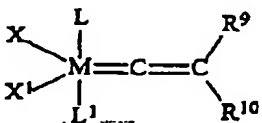
XおよびX'は、独立して、アニオン配位子から選ばれ；

LおよびL'は、独立して、中性電子供与体から選ばれ；

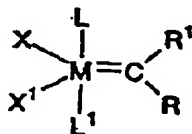
nおよびmは、独立して、0～3であるが、ただし  $n+m=3$  であり；

pは、0より大きい整数である〕。

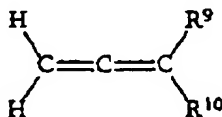
41. 式：



で表される化合物の合成方法であって、しかも、式：



で表される化合物を、式：



で表される累積オレフィンと接触させる工程を含む前記方法〔ただし、式中、

Mは、OsおよびRuから成る群より選ばれ；

R<sup>1</sup>は、水素であり；

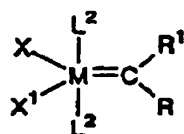
Rは、水素、置換または未置換アルキル、および置換または未置換アリールから成る群より選ばれ；

R<sup>0</sup>およびR<sup>1 0</sup>は、独立して、水素、置換または未置換アルキル、および置換または未置換アリールから成る群より選ばれ；

XおよびX<sup>2</sup>は、独立して、アニオン配位子から選ばれ；

LおよびL<sup>1</sup>は、独立して、中性電子供与体から選ばれる〕。

4 2. 式：



で表される化合物の合成方法であって、しかも、式L<sup>2</sup>で表される中性電子供与体の存在下で、式(X<sup>2</sup>ML<sub>n</sub>L<sup>1</sup>)<sub>p</sub>で表される化合物と、式RC(N<sub>2</sub>)R<sup>1</sup>で表されるジアゾ化合物と、を接触させる工程を含む前記方法〔ただし、式中、

Mは、OsおよびRuから成る群より選ばれ；

RおよびR<sup>1</sup>は、独立して、水素、置換または未置換アルキル、および置換または未置換アリールから成る群より選ばれ；

XおよびX<sup>2</sup>は、独立して、アニオン配位子から選ばれ；

L、L<sup>1</sup>、およびL<sup>2</sup>は、独立して、中性電子供与体から選ばれ；

nおよびmは、独立して、0～3であるが、ただしn+m=3であり；

pは、0より大きい整数である〕。

## 【発明の詳細な説明】

高メタセシス活性のルテニウムおよびオスミウム金属カルベン錯体

発明者：

Robert H. Grubbs、Peter Schwab、およびSonBinh T. Nguyen

本出願は、1995年8月3日出願の米国特許仮出願第60/001,862号および1995年9月19日出願の米国特許仮出願第60/003,973号（いずれの出願も引用により本明細書中に含まれるものとする）の恩典に対して特許請求するものである。

米国政府は、National Science Foundationにより認可された助成金No.CHE-89 22072に基づいて、本発明に対する所定の権利を有する。

## 発明の背景

本発明は、高い活性および安定性を有するルテニウムおよびオスミウム金属カルベン錯体化合物、それらの合成、およびオレフィンのメタセシス（または複分解）反応に対する触媒としての利用に関する。

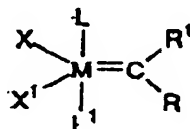
オレフィンのメタセシスを介した遷移金属触媒によるC-C結合の生成は、非常に興味深く、合成上有用である。この分野の初期の研究は、遷移金属の塩化物、酸化物、またはオキシ塩化物； $\text{EtAlCl}_2$ または $\text{R}_4\text{Sn}$ などの助触媒；および $\text{O}_2$ 、 $\text{EtOH}$ 、または $\text{PhOH}$ などの促進剤；から成る触媒活性混合物に基づくものであった。例えば、 $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$  1:4:1。これらの系は、オレフィンのメタセシス反応を触媒するが、これらの触媒中心は明確化されておらず、触媒活性の系統的制御は不可能である。

近年、遷移金属錯体を基剤とする明確に規定されたメタセシス活性触媒の開発に力が注がれてきた。過去20年間にわたる研究の結果、周期表の低い族に含まれる遷移金属の錯体を触媒とするオレフィンのメタセシス反応について、十分な説明がなされた。これとは対照的に、第VIII族遷移金属触媒に対する反応中間体お

よび反応機構については、未説明のままである。特に、ルテニウムおよびオスミウムのメタセシス反応中間体の酸化状態および結合形態については分かっていない。

第VIII族遷移金属オレフィンメタセシス触媒（特に、ルテニウムおよびオスミ

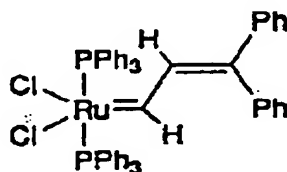
ウムカルベン錯体) は、米国特許第5,312,940号および同第5,342,909号ならびに米国特許出願第08/282,826号および同第08/282,827号 (いずれも引用により本明細書中に含まれるものとする) に記載されている。これらの特許および特許出願で開示されたルテニウムおよびオスミウムカルベン錯体は、次の一般式で表される。



[式中、Mはルテニウムまたはオスミウムであり、XおよびX<sup>1</sup>はアニオン配位子であり、LおよびL<sup>1</sup>は中性の電子供与体である]

米国特許第5,312,940号および同第5,342,909号には、特定のビニルアルキリデンルテニウムおよびオスミウム錯体が開示されているとともに、歪みのあるオレフィンの開環メタセシス重合 (「ROMP」) の触媒として該錯体を利用することが開示されている。これらの特許に開示されている特定のアルキリデン錯体はいずれも、R<sup>1</sup>が水素であり、Rが置換または未置換のビニル基である。例えば、これらの特許に開示されている好ましいビニルアルキリデン錯体は、次の通りである。

錯体A



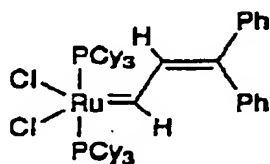
[式中、Phはフェニルである]

米国特許出願第08/282,826号および同第08/282,827号には、特定のビニルアルキリデンルテニウムおよびオスミウム錯体が開示されているとともに、種々のメタセシス反応の触媒として該錯体を利用することが開示されている。これらの特許出願に開示されている触媒は、特定の中性電子供与体配位子LおよびL<sup>1</sup> (すな



わち、少なくとも1つの置換基が第二級アルキル基またはシクロアルキル基であるホスフィン)を有する。上記の米国特許の場合と同様に、これらの特許出願で開示されている特定のアルキリデン錯体はいずれも、 $R^1$ が水素であり、 $R$ が置換または未置換のビニル基である。例えば、これらの特許出願に開示されている好ましいビニルアルキリデン錯体は、次の通りである。

錯体B



[式中、Cyはシクロヘキシルである]

これらの特許および特許出願に開示されているビニルアルキリデン錯体は高いメタセシス活性を呈するとともに官能基に対する顕著な安定性を呈するが、これらの錯体にはメタセシス触媒として少なくとも2つの欠点がある。第1の欠点は、ビニルアルキリデン錯体を調製するために多段階合成が必要なことであり、第2の欠点は、ビニルアルキリデン錯体の開始速度が比較的遅いことである。ビニルアルキリデン錯体のこれらの欠点はいずれも、メタセシス触媒として使用するうえで不都合である。多段階合成は時間と費用がかかる恐れがあり、更に、生成物の収率が低下する恐れもある。開始速度が遅いと、得られるROMPポリマーの分子量分布が広がったり、閉環メタセシス(「RCM」)反応の反応時間が長くなる可能性がある。

上述した理由により、次のような特徴を有する明確に規定されたメタセシス活性触媒が必要である。すなわち、第1の特徴は、多種多様な官能基の存在下で安定であること、第2の特徴は、種々のメタセシス反応(例えば、アクリル系物質

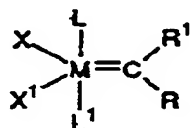
および歪なしの(unstrained)環状オレフィンのメタセシス反応)の触媒として機能すること、第3の特徴は、開始速度が速いこと、第4の特徴は、調製が容易なことである。更に、歪のある(strained)環状オレフィンおよび歪みのない環状オレフィンのROMPを触媒して、非常に低い多分散度(すなわち、 $PDI \approx 1.0$ )を有する

ポリマーを与えるとともに、更に、短い反応時間でアクリル系ジエンのRCMを触媒することのできるオレフィンメタセシス触媒が必要である。

### 概要

本発明は、上記の必要性を満たすものである。本発明は更に、種々の官能基の存在下で安定であり、かつ歪なしの環状および非環状のオレフィンに対するオレフィンメタセシス反応の触媒として使用できる明確に規定されたルテニウムおよびオスミウムカルベン錯体を提供する。本発明の化合物は、メタセシス反応に対する活性が高く、しかも開始速度が速い。

本発明の1実施態様において、ルテニウムおよびオスミウムカルベン化合物は、次の一般式を有する：



〔式中、MはOsまたはRuであり；R<sup>1</sup>は水素であり；XおよびX'は異なっても同じであってもよく、かついずれのアニオン配位子であってもよく；LおよびL'は異なっても同じであってもよく、かついずれの中性電子供与体であってもよく；Rは水素、置換もしくは未置換アルキル、または置換もしくは未置換アリールである〕。

本発明のルテニウムおよびオスミウムカルベン錯体は、種々の官能基の存在下で安定である。この結果、アルキルおよびアリールのR基には、1つ以上の官能基（例えば、アルコール基、チオール基、ケトン基、アルデヒド基、エステル基、エーテル基、アミン基、イミン基、アミド基、ニトロ基、カルボン酸基、ジスル

フィド基、カーボネート基、イソシアネート基、カルボジイミド基、カルボアルコキシ基、およびハロゲン基）が含まれていてもよい。

Rは、好ましくは水素、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、またはアリールである。C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキルは、場合により、1つ以上のアリール基、ハリド基、ヒドロキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルコキシ基、またはC<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>アルコキシカルボニル基で置換されていてもよ

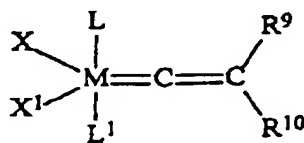
い。アリールは、場合により、1つ以上の $C_1 \sim C_6$ アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、またはハロド基で置換されていてもよい。

$L$ および $L^1$ は、好ましくは、式 $PR^3R^4R^5$ 〔式中、 $R^3$ は、第二級アルキルまたはシクロアルキルであり、 $R^4$ および $R^5$ は、アリール、 $C_1 \sim C_6$ 第一級アルキル、第二級アルキル、またはシクロアルキルである〕で表されるホスフィンである。 $R^4$ および $R^5$ は、同じであっても異なってもよい。

$L$ および $L^1$ は、最も好ましくは同じであり、かつ $-P(\text{シクロヘキシル})_3$ 、 $-P(\text{シクロペンチル})_3$ 、または $-P(\text{イソプロピル})_3$ である。

$X$ および $X^1$ は、最も好ましくは同じであり、かつ塩素である。

本発明のもう1つの実施態様において、ルテニウムおよびオスミウムカルベン化合物は、次の一般式を有する：



〔式中、 $M$ は $Os$ または $Ru$ であり； $X$ および $X^1$ は異なっても同じであってもよく、かついずれのアニオン配位子であってもよく； $L$ および $L^1$ は異なっても同じであってもよく、かついずれの中性電子供与体であってもよく； $R^9$ および $R^{10}$ は異なっても同じであってもよく、かつ水素、置換もしくは未置換アルキル、または置換もしくは未置換アリールであってもよい〕。 $R^9$ 基および $R^{10}$ 基には、場合により、以下の官能基：すなわち、アルコール基、チオール基、ケトン基、アルデヒド基、エステル基、エーテル基、アミン基、イミン基、アミド基、ニト

ロ基、カルボン酸基、ジスルフィド基、カーボネート基、イソシアネート基、カルボジイミド基、カルボアルコキシ基、およびハロゲン基のうちの1つ以上が含まれていてもよい。

本発明のルテニウムおよびオスミウムカルベン化合物は、ROMP、RCM、不飽和

ポリマーの解重合、テレケリックポリマーの合成、およびオレフィン合成（ただし、これらに限定されるものではない）などのオレフィンメタセシス反応の触媒として使用することができる。

ROMP反応において、本発明の化合物を環状オレフィンに接触させると、ROMPポリマー生成物が得られる。ROM反応において、本発明の化合物をジエンと接触させると、閉環生成物が得られる。解重合において、本発明の化合物を非環状オレフィンの存在下で不飽和ポリマーに接触させると、解重合生成物が得られる。テレケリックポリマーの合成において、本発明の化合物を $\alpha, \omega$ -二官能性オレフィンの存在下で環状オレフィンに接触させると、テレケリックポリマーが得られる。オレフィン合成反応において、本発明の化合物を1つまたは2つの非環状オレフィンに接触させると、セルフメタセシスまたはクロスメタセシスオレフィン生成物が得られる。

本発明のルテニウムおよびオスミウムカルベン化合物は、種々の官能基の存在下で安定であるので、上記の反応に関与するオレフィンは、場合により、1つ以上の官能基（アルコール基、チオール基、ケトン基、アルデヒド基、エステル基、エーテル基、アミン基、イミン基、アミド基、ニトロ基、カルボン酸基、ジスルフィド基、カーボネート基、イソシアネート基、カルボジイミド基、カルボアルコキシ基、およびハロゲン基）で置換されていてもよい。

上記の反応は、水性溶剤、プロトン性溶剤、もしくは有機溶剤、またはこれらの溶剤の混合物の中で行うことができる。溶剤の不存在下で反応を行ってもよい。ガス相中または液体相中で反応を行ってもよい。

本発明のルテニウムおよびオスミウムカルベン化合物は、ジアゾ化合物を使用して、中性電子供与体配位子交換によって、クロスメタセシスによって、アセチレンを使用して、累積オレフィンを使用して、およびジアゾ化合物および中性電子供与体を用いたワンポット法によって、合成することができる。

#### 図面の簡単な説明

添付の図面を参照すれば、本発明はより良く理解されるであろう。

図1Aおよび1Bは、0℃における $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ （錯体10）を用いた1-ヘキセ

ンの非環状メタセシスの代表的な速度論的プロットであり；

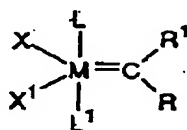
図2は、 $\text{RuCl}_2(\text{=CH-p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2$  (錯体15)のORTEPプロットである。

#### 詳細な説明

略号Me、Ph、<sup>i</sup>Prまたはi-Pr、Cy、Cp、n-Bu、およびTHFは、それぞれメチル、フェニル、イソプロピル、シクロヘキシル、シクロペンチル、n-ブチル、およびテトラヒドロフランを指す。

従来の研究では、中性電子供与体およびアニオン配位子（すなわち、L、L<sup>1</sup>、X、およびX<sup>1</sup>）がルテニウムおよびオスミウムカルベン錯体の安定性および有用性に及ぼす影響について調べられたが、アルキリデン部分（RおよびR<sup>1</sup>）の変化の影響については研究されなかった。これらの置換基の影響を調べることによって、本発明の特定のアルキリデン部分を含有するルテニウムおよびオスミウム錯体が、先に記載したビニルアルキリデン錯体と比べて予想外に大きな開始速度を呈することを見出した。定量的データを以下に示すが、このデータから、本発明の錯体の開始速度が対応するビニルアルキリデン錯体の開始速度よりも約1000倍大きいことが分かる。予想外に高い開始速度を呈することに加えて、本発明の錯体は、種々の官能基の存在下で安定であり、しかも高いメタセシス活性を有するため、種々のメタセシス反応（例えば、非環状オレフィンおよび歪みなしの環状オレフィンが関与するメタセシス反応など）の触媒として機能できる。

本発明の化合物は、次の一般式で表されるルテニウムおよびオスミウムアルキリデン錯体である：



〔式中、R<sup>1</sup>は水素であり；Rは以下の記載の特定の基から選ばれる〕。一般的には、XおよびX<sup>1</sup>はいかなるアニオン配位子であってもよく、またLおよびL<sup>1</sup>はいかなる電子供与体であってもよい。X、X<sup>1</sup>、L、およびL<sup>1</sup>の特定の実施態様については、米国特許第5,312,940号および同第5,342,909号、ならびに米国特許出願第08/282,826号および同第08/282,827号に詳細な説明がある。

Rは、水素、置換もしくは未置換アルキル、または置換もしくは未置換アリールである。本発明のルテニウムおよびオスミウムカルベン錯体は、種々の官能基の存在下で安定である。この結果、アルキルおよびアリールのR基には、種々の官能基（例えば、アルコール基、チオール基、ケトン基、アルデヒド基、エステル基、エーテル基、アミン基、イミン基、アミド基、ニトロ基、カルボン酸基、ジスルフィド基、カーボネート基、イソシアネート基、カルボジイミド基、カルボアルコキシ基、およびハロゲン基）が含まれていてもよい。

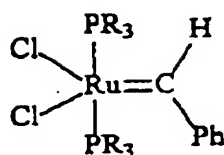
好ましい実施態様において、Rは水素、 $C_1 \sim C_2$ アルキル、またはアリールである。 $C_1 \sim C_2$ アルキルは、場合により、1つ以上のアリール基、ハリド基、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ基、または $C_2 \sim C_2$ アルコキシカルボニル基で置換されていてもよい。アリールは、場合により、1つ以上の $C_1 \sim C_2$ アルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、またはハリド基で置換されていてもよい。

更に好ましい実施態様において、Rは、水素； $C_1 \sim C_4$ アルキル；フェニル；ハリド、ヒドロキシ、 $C_2 \sim C_3$ アルコキシカルボニルから成る群より選ばれる1つ以上の基で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル；または $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、アミノ、ニトロ、およびハリドから成る群より選ばれる1つ以上の基で置換されたフェニルである。

更に好ましい実施態様において、Rは、水素、メチル、エチル、*n*-ブチル、イソプロピル、 $-CH_2Cl$ 、 $-CH_2CH_2CH_2OH$ 、 $-CH_2OAc$ 、フェニルであつてもよい。フェニルは、場合により、クロリド基、プロミド基、ヨージド基、フルオリド基、 $-NO_2$ 基、 $-NMe_2$ 基、メトキシ基、またはメチル基で置換されていてもよい。より好ましい実施態様において、フェニルはパラ置換フェニルである。

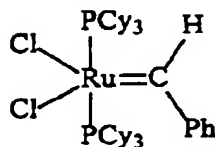
最も好ましい実施態様において、Rはフェニルである。

本発明の好ましい錯体としては、次の錯体が挙げられる：



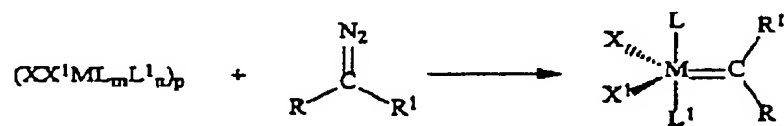
〔式中、Rは、シクロヘキシル、シクロペンチル、イソプロピル、またはフェニルである〕。

本発明の最も好ましい錯体は、次の錯体である：



本発明のルテニウムおよびオスミウムアルキリデン錯体は、P. Schwab et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34, 2039-2041(1995)およびP. Schwab et al., J. Am. Chem. Soc. 118, 100-110 (1996) (いずれも引用により本明細書に含まれるものとする) に教示されている方法などの多種多様な方法で合成することができる。

本発明のルテニウムおよびオスミウム錯体は、ジアゾアルカンからのアルキリデン移動により合成することができる。この合成方法は、一般的には、次のように記述される：



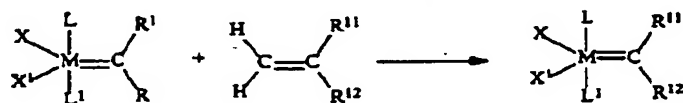
〔式中、M、X、X'、L、L'、R、およびR'は、先に記載した通りであり；mおよびn

は、独立に0-3であり（ただし、m+n=3である）；pは、正の整数である〕。ジアゾ型合成において、式 $(XX'L_mL'_n)_p$ で表される化合物を式 $RC(N_2)R'$ で表されるジアゾ化合物と接触させると、本発明のアルキリデンが得られる。

本発明のルテニウムおよびオスミウム錯体は、米国特許第5,312,940号および

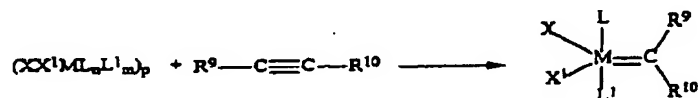
同第5,342,909号、ならびに米国特許出願第08/282,826号および同第08/282,827号に開示されているように、中性電子供与体配位子交換により合成することもできる。

本発明のルテニウムおよびオスミウム錯体はまた、クロスメタセシスにより合成することもできる。この方法は、一般的には、次のように記述される：



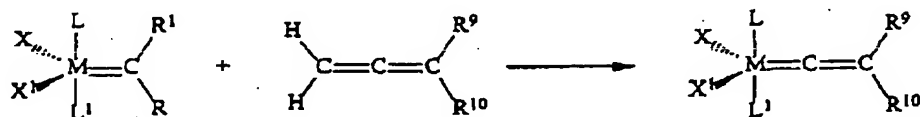
〔式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^{12}$ は、同じであっても異なってもよく、かつ水素、置換もしくは未置換アルキル、または置換もしくは未置換アリールである〕。

本発明のルテニウムおよびオスミウム錯体はまた、アセチレン反応体を用いて合成することもできる。この方法は、一般的には、次のように記述される：



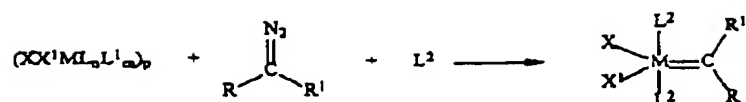
アセチレン型合成において、式 $(\text{XX}'\text{ML}_n\text{L}^1_m)_p$ で表される化合物を式 $\text{R}^9\text{CCR}^{10}$ で表されるアセチレン化合物と反応させると、本発明のアルキリデンが得られる。 $\text{R}^9$ および $\text{R}^{10}$ は、同じであっても異なってもよく、かつ水素、置換もしくは未置換アルキル、または置換もしくは未置換アリールである。

本発明のルテニウムおよびオスミウム錯体はまた、累積オレフィンを用いて合成することもできる。この方法は、一般的には、次のように記述される：



本発明のルテニウムおよびオスミウム錯体はまた、一般に次のように記述できる「ワンポット」法により合成してもよい：





この方法において、中性電子供与体 $\text{L}^2$ の存在下で式 $(\text{Ox}^x \text{ML}_n \text{L}^1)_p$ で表される化合物を式 $\text{RC}(\text{N}_2)\text{R}^1$ で表されるジアゾ化合物と接触させると、本発明のアルキリデンが得られる。

本発明の触媒は、メタセシス反応に対する活性が高く、歪ありまたは歪なしの環状オレフィンのROMP、非環状ジエンのRCM、少なくとも1つの非環状オレフィンまたは歪なしの環状オレフィンが関与するセルフメタセシスおよびクロスメタセシス、オレフィンポリマーの解重合、非環状ジエンメタセシス重合（「ADMET」）、アルキン重合、カルボニルオレフィン化、およびテレケリックポリマーの調製（ただし、これらに限定されるものではない）などの種々のメタセシス反応の触媒として使用することができる。

ROMP、RCM、クロスメタセシス、解重合、およびテレケリックポリマー反応については、米国特許出願第08/282,827号に詳細な説明がある。当業者は、本発明の錯体を使用してこれらの反応を実施するための適切な条件を容易に決めることができる。米国特許出願第08/282,827号に開示されている反応と本発明の反応との特別な違いについてはいずれも、以下で詳細に説明する

アルキン重合については、R. Schlund et al., J. Am. Chem. Soc. 1989, 111

8004-8006およびL.Y. Park et al., Macromolecules 1991, 24 3489-3495（いずれも引用により本明細書中に含まれるものとする）に記載がある。カルボニルオレフィン化については、K.A. brown-Wensley et al., Pure Appl. Chem. 1983, 55, 1733-1744、A. Agüero et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 531-533、およびG.C. Bazan et al., Organometallics 1991, 10, 1062-1067（いずれも引用により本明細書中に含まれるものとする）に記載がある。ADMETについては、K.B. Wagener et al., Macromolecules 1991, 24, 2649-2657（引用により本明細書中に含まれるものとする）に記載がある。当業者は、本発明の錯体を

使用してこれらの反応を実施するための適切な条件を容易に決めることができる。

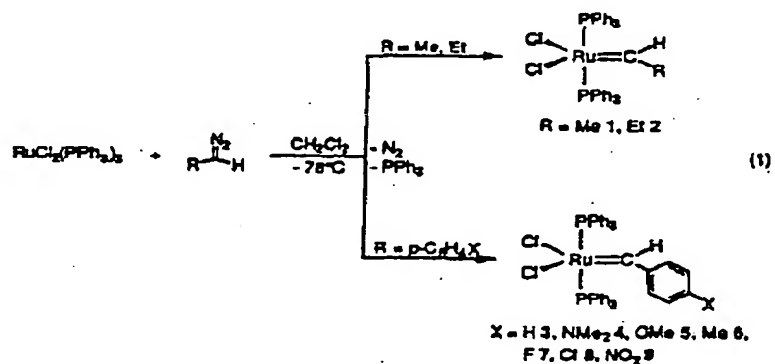
次に、上述の合成およびオレフィンメタセシス反応の特定の実施例について説明する。はっきりさせるために、詳細な反応条件および手順については、最後の「実験手順」のセクションで説明する。

#### アルキリデン錯体の合成

ジアゾアルカンからのアルキリデン移動を介した  $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PPh}_3)_2$  の合成 (錯体1~9)

本発明のアルキリデン錯体は、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  と、アルキル、アリール、およびジアリールジアゾアルカンとの反応により合成することができる。一般的には、この合成反応は、 $-78^\circ\text{C}$  において自発的な  $\text{N}_2$  の発生を伴うが、このことは、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  と、ジアゾエタン、ジアゾプロパン、または式  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{XCHN}_2$  で表されるパラ置換アリールジアゾアルカンとの迅速反応により、それぞれ、 $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PPh}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{Me}$  [錯体1]、 $\text{Et}$  [錯体2]) および  $\text{RuCl}_2(=\text{CH-p-C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PPh}_3)_2$  ( $\text{X}=\text{H}$  [錯体3]、 $\text{NMe}_2$  [錯体4]、 $\text{OMe}$  [錯体5]、 $\text{Me}$  [錯体6]、 $\text{F}$  [錯体7]、 $\text{Cl}$  [錯体8]、 $\text{NO}_2$  [錯体9]) が得られること示している (式1)。しかしながら、室温においてジフェニルジアゾメタンまたは9-ジアゾフルオレンとの反応は観測されず、更に、ジアゾメタンとの反応では、未同定生成物の複雑な混合物を生じた。

式1



錯体1~9は、空气中で安定な緑色固体として収率80%~90%で単離された。これ

らの反応のいずれにおいても、アルキリデン部分の $H_\alpha$ および $C_\alpha$ の特徴的な低磁場共鳴(downfield-resonance)により、ジアゾ化合物からルテニウムへアルキリデン部分が移動することがはっきりと示された。以下の表Iには錯体3~9に対する所定のNMRデータが示されている。

表I

錯体	X	$H_\alpha$	$J_{HP}(Hz)$	$C_\alpha$	$J_{PC}(Hz)$
3	H	19.56 <sup>a</sup>	10.2	310.12	11.4
4	NMe <sub>2</sub>	18.30	6.1	309.68	11.4
5	OMe	19.38 <sup>a</sup>	8.7	309.20	10.7
6	Me	19.55 <sup>a</sup>	9.6	309.17	10.9
7	F	19.24	9.0	307.51	11.4
8	Cl	19.27	9.2	307.34	10.6
9	NO <sub>2</sub>	19.47	10.8	313.43	11.2

特に記載のないかぎり、 $CD_2Cl_2$ 中で測定したスペクトル(ppm単位)。

a  $C_6D_5$ 中(ppm単位)。

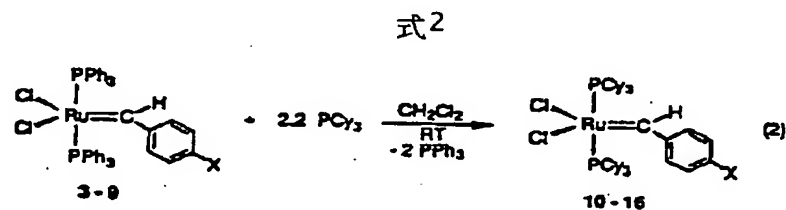
特徴的な構造を有するビニルアルキリデン $RuCl_2(=CH-CH=CPh_2)(PPh_3)_2$  (錯体A)と同様に、これらの共鳴は $^{31}P$ カップリングにより三重線となって現れる。これらのスペクトルデータから、ホスフィンが互いにトランス位にあり、かつアルキリデン単位がP-Ru-P平面内に存在することが示唆される。この他、錯体3~9中の $H_\alpha$ および $C_\alpha$ の化学シフトは、 $RuCl_2(=CH-CH=CPh_2)(PPh_3)_2$  (錯体A) ( $\delta H_\alpha =$

17.94、 $C_\alpha = 288.9ppm$ )と比べて低磁場側にあるが、これは恐らく錯体3~9中のアルキリデン単位の共役が比較的弱くなったためであろう。この現象はまた、錯体1~9が溶液中で比較的不安定であることと関係すると考えられる。これらの錯体は二分子経路を介して数時間以内に分解するが、このことは対応する二置換オレフィン $RCH=CHR$  ( $R=Me, Et, p-C_6H_4X$ )の生成によって確認できる。

ホスフィン交換を介した $RuCl_2(=CH-p-C_6H_4X)(PCy_3)_2$ の合成 (錯体10~16)

トリフェニルホスフィン触媒の合成上の有用性を広げるべく、ホスフィン交換により錯体3~9と類似したトリアルキルホスフィン誘導体を調製した。室温にお

いて2.2当量のトリシクロヘキシルホスフィンを用いて錯体3~9を処理することにより、処理完了後、 $\text{RuCl}_2(\text{=CH-p-C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PCy}_3)_2$  ( $\text{X}=\text{H}$ [錯体10]、 $\text{NMe}_2$ [錯体11]、 $\text{OMe}$ [錯体12]、 $\text{Me}$ [錯体13]、 $\text{F}$ [錯体14]、 $\text{Cl}$ [錯体15]、 $\text{NO}_2$ [錯体16])が、紫色（錯体11は緑色）の微結晶質固体として高収率で得られた。この反応は次のように記述される：



極めて特徴的なこれらの化合物は、固体状態において空气中で安定であり、60℃まで加熱してもあるいはアルコール、アミン、または水の存在下でも溶液 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  または  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) 中において分解する徴候は見られない。錯体10~16に対する所定の溶液NMRデータは、表11に列挙されている。このデータから分かるように、 $\text{PPh}_3$  錯体3~9とは対照的に、 $^1\text{H}$  NMRにおいて錯体10~16の $\text{H}_\alpha$  共鳴には $^{31}\text{P}$ カップリングが観測されなかった。これらの共鳴の化学シフトは、置換基Xの電子的性質に依存する。

表11

錯体	X	$\text{H}_\alpha$	$\text{C}_\alpha$	$J_{\text{PC}}(\text{Hz})$
10	H	20.02	294.72	7.6
11	$\text{NMe}_2$	18.77	286.13	a
12	$\text{OMe}$	19.48	290.90	a
13	Me	19.80	293.86	8.3
14	F	19.86	291.52	8.6
15	Cl	19.98	291.46	8.0
16	$\text{NO}_2$	20.71	289.07	7.6

$\text{CD}_2\text{Cl}_2$  中で測定したスペクトル(ppm単位)。

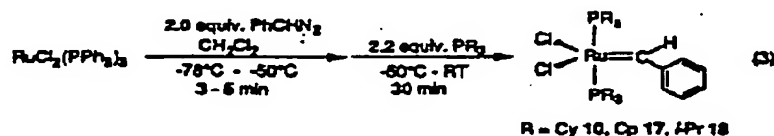
a 幅の広いシグナル。

$^{31}\text{P}$ カップリングが観測されないことから、アルキリデン部分は、 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{C}(\text{H}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2)$  (錯体B) の場合と同様にP-Ru-P平面に対して垂直であることが示唆される。また、置換基Xの電子的性質に対する共鳴シフトの依存性から、カルベン炭素とベンジリデン部分の芳香環とが強く共役していることが示唆される。

$\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PR}_3)_2$  のワンポット合成 (錯体10、17、および18)

中間体 $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$  (錯体3) が溶液中で比較的不安定であるため、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  から合成できる $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$  (錯体10) の収率は75%~80%である。しかしながら、錯体3の単離を行わずに、フェニルジアゾメタンで $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  を処理した後すぐに約 $-50^\circ\text{C}$ でトリシクロヘキシルホスフィンの添加を行うと、いわゆる「ワンポット合成」により1時間未満でほぼ定量的な収率で錯体10が得られる。これと同じ手順を、 $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PR}_3)_2$  [ただし、RはCp (錯体17) であるか、またはRは $i\text{Pr}$  (錯体18) であり、これらは同程度のメタセシス活性を呈する] などのより溶解性の高い誘導体の合成に応用することができる。これらの反応は次のように記述される：

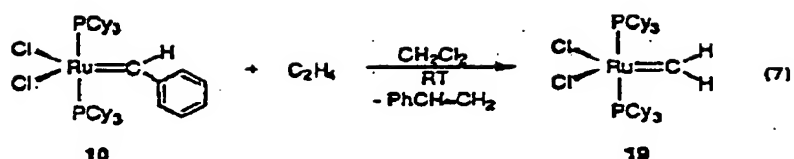
式3



メチリデン錯体 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$  の合成 (錯体19)

$\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (錯体B) は、圧力100psi、 $50^\circ\text{C}$ 、 $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  において数時間以内にエチレンと反応して80:20の比で $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (錯体B) と $\text{RuCl}_2(=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (錯体19) との平衡に達するが、ベンジリデン $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$  (錯体10) は、室温、14psiのエチレン下で数分以内に定量的にメチリデン錯体19に転化する (式7)。

式7

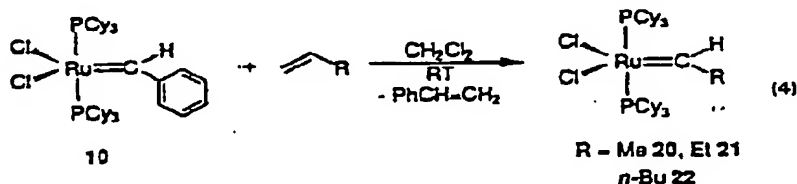


錯体19は、赤紫色の空气中で安定な固体として単離される。五配位ルテニウム中心を有することは、分析データおよび分光学的データから推定できる。メチリデン錯体19は、ベンジリデン錯体10よりも溶液中での安定性が低く、溶液 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$ ) 中において12時間後に分解が観測された。触媒溶液を加熱すると分解速度は増大する。 $\text{RuCl}(\text{NO})(\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_2$  および  $\text{Ir}=\text{CH}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3-\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2)$  を含めて単離されたすべてのメチリデン錯体のうちで、錯体19が最初に単離可能なメタセシス活性メチリデン錯体である。シクロオクテンおよび1,5-シクロオクタジエンのROMP、ならびにジエチルジアリルマロネートの閉環メタセシスに見られるように、錯体19は高い活性を有するとともに、官能基に対してベンジリデン錯体10と類似した安定性を呈する。

クロスメタセシスを介した置換アルキリデン錯体の合成

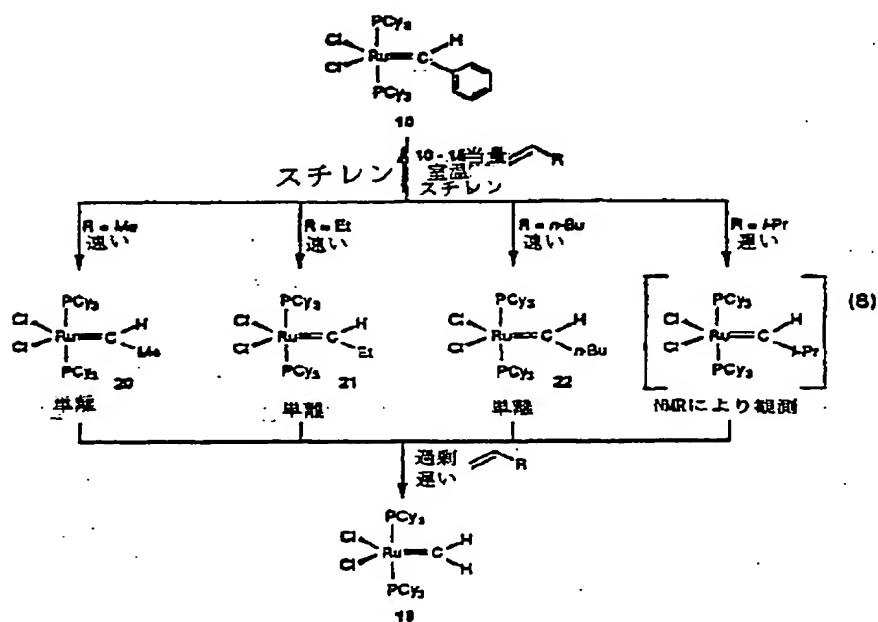
$\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$  (錯体10) とエチレンとの迅速な反応により  $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$  (錯体19) が得られることから、本発明者らは、これらのメタセシス研究を末端および二置換のオレフィンにまで拡張した。オレフィンメタセシスは平衡過程であるので、こうした速度論的生成物は特定の条件下で単離される。実際に、錯体10は、それぞれ10倍過剰のプロペン、1-ブテン、または1-ヘキセンと反応させた場合、式  $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2$  [ $\text{R}=\text{Me}$  (錯体20)、 $\text{R}=\text{Et}$  (錯体21)、 $\text{R}=\text{n-Bu}$  (錯体22)] で表されるアルキリデンに定量的に転化される。いずれの場合においても、等モル量のスチレンが生成し、分光学的に同定された (式4)。

式4



単離された化合物20~22は、安定性および溶解性に関して前駆錯体10と同等であり、大過剰（30当量~50当量）のスチレンの存在下で前駆錯体10に再転化される。二置換オレフィン *cis*-2-ブテンおよび *cis*-3-ヘキセンのメタセシスにより、ベンジリデン錯体10から  $\text{RuCl}_2(\text{=CHR})(\text{PCy}_3)_2$  が生成する。しかしながら、これらのオレフィン立体的に嵩高いため、対応する末端オレフィンを用いた場合よりも反応はかなりゆっくりと進行する。前駆錯体10と3,3-ジメチル-1-ブテンとの間では反応が起こらなかった。従って、20当量の3-メチル-1-ブテンとの反応が遅いことも、金属フラグメントと侵入するオレフィンとの立体的相互作用に起因するものと考えられる。予想されたアルキリデン  $\text{RuCl}_2(\text{=CH}^t\text{Pr})(\text{PCy}_3)_2$  は、NMRにより同定されたが、反応全体にわたりその濃度は低い一定値に保たれた。6時間後、開始反応が完了し、メチリデン錯体19が単独反応生成物として単離された。アルキリデン型  $\text{RuCl}_2(\text{=CHR})(\text{PCy}_3)_2$  錯体20~22を生成後すぐに単離しない場合、過剰のオレフィンを用いた遅い反応を行えば、10時間~15時間以内に  $\text{RuCl}_2(\text{=CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (錯体19) が得られる (式8)。

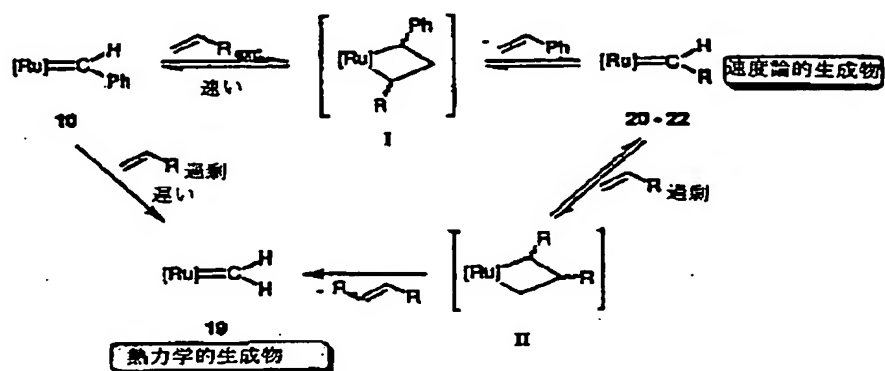
式8



以下の反応スキームIに提示されているように、錯体10は恐らく末端オレフィ

ンと反応して素早くメタロシクロブタン中間体I〔ただし、2つの置換基（PhおよびR）は立体障害により1,3-位をとる〕を形成するであろう。中間体金属環化合物の生成物形成開裂により、速度論的生成物としてアルキリデン錯体20～22が得られる。

反応スキームI



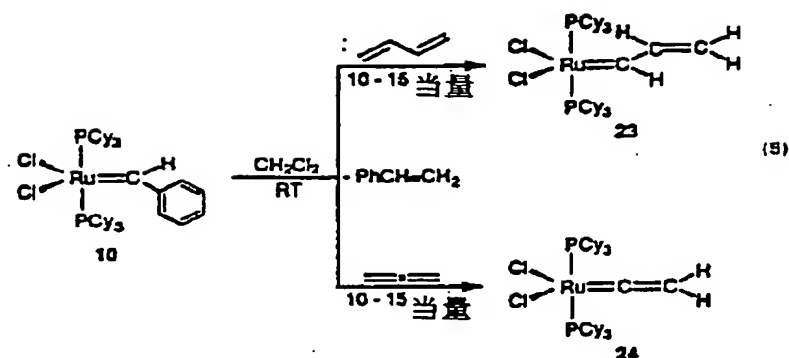
反応時間を長くすると、アルキリデン錯体  $RuCl_2(=CHR)(PCy_3)_2$  (錯体20～22) は、過剰のオレフィンとゆっくりと反応し、恐らく中間体メタロシクロブタンIIを介してメチリデン錯体19を生成する。 $RuCl_2(=CH_2)(PCy_3)_2$  (錯体19) は熱力学的生成物であると考えられる。なぜなら、この錯体は希釈条件下で $\alpha$ -オレフィンのメタセシスを起こさないからである。

共役および累積オレフィンのメタセシス

$RuCl_2(=CHPh)(PCy_3)_2$  (錯体10) を10倍過剰の1,3-ブタジエンおよび1,2-プロパジエンで処理すると、それぞれビニルアルキリデン  $RuCl_2(=CH-CH=CH_2)(PCy_3)_2$  (錯体23) およびビニリデン  $RuCl_2(=C=CH_2)(PCy_3)_2$  (錯体24) が高収率で得られる(式5)。前者の錯体はシクロプロペンの開環を介して合成することはできない。

式5





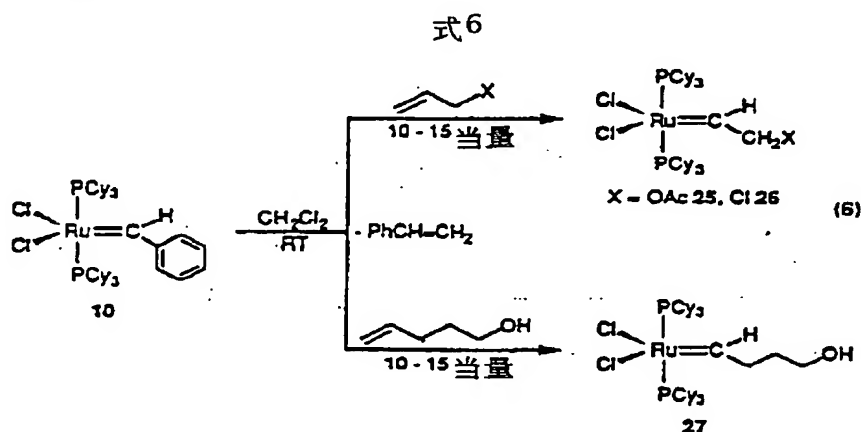
これらの錯体の分光学データは、関連化合物  $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (錯体B) および  $\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CH}-t\text{-Bu})(\text{PPh}_3)_2$  のデータと類似している。 $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2$  [ $\text{R}=\text{Me}$  (錯体20)、 $\text{Et}$  (錯体21)、 $n\text{-Bu}$  (錯体22)] の合成時における観測とは対照的に、反応時間を長くしてもメチリデン  $\text{RuCl}_2(=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (錯体19) が生成しなかったことは、オレフィン前駆物質に対する錯体23および24の活性が低いことにより説明できる。しかしながら、錯体23および24はいずれも、ROMP活性を呈する。前者の場合には、シクロオクテンの比較的遅い重合 ( $\text{PDI}=2.0$ ) を引き起こすことにより実証された。ビニリデン錯体24は、ノルボルネンの迅速な重合を引き起こしたが、特徴的な色の変化を生じないことから比較的開始が遅いと考えられる。更に、これらの錯体はいずれも、非環状オレフィンのメタセシスに対しては不活性である。

#### メタセシスを介した官能基の導入

ルテニウムアルキリデンは、周期表の低い族に含まれる遷移金属の対応化合物よりも活性は低い、官能基およびプロトン性媒体に対して耐性を示すために、合成上の利用範囲は広い。本発明者らは、ビニルアルキリデン  $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{Ph}$ 、錯体A; または  $\text{R}=\text{Cy}$ 、錯体B) がビニルエーテル  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OR}'$  などの電子に富んだオレフィンと容易に反応して、メタセシス不活性  $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{OR}')( \text{PR}_3)_2$  を生成することを明らかにした。この不可逆的反応は、本発明者らによって、成長ポリマー鎖の末端保護に応用された。電子の不足したオレフィンは、トリフェニルホスフィン触媒  $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$  (錯体A) によるメタセシスを起こさない。更に、トリシクロヘキシルホスフィン触媒  $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (錯体B) は、これらの基質に対してわずかな活性を呈するにすぎない。

しかしながら、ベンジリデン触媒の錯体10の活性は強いので、この反応について更に検討を行った。式6に示されるように、ベンジリデン錯体10により触媒される官能化オレフィンのメタセシスは、アリルアセテートなどの電子に富んだオレフィンに限定されるものではなく、アリルクロリドなどの電子の不足したアルケンも対象となる。ベンジリデン錯体10はまた、4-ペンテン-1-オールの場合につ

いて示したように、保護されていないエン-オールの効率的なメタセシスを起こして、対応するヒドロキシアлкиリデン  $\text{RuCl}_2(=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{OH})(\text{PCy}_3)_2$  (錯体27) を生成する (式6)。



化合物25~27は、容易に単離され、完全な特性決定がなされた。いずれの場合においても、アルキリデンの $\text{H}_\alpha$ 共鳴は、近接 $\text{CH}_2$ 基とのカップリングのために三重線として観測された。アルキリデン25~27は、歪みの少ないオレフィンのROMPに対して活性を有するため、テレケリックポリマーおよび他の官能化ポリマーの合成に対する魅力的な触媒となる。

#### メタセシス触媒としてのアルキリデン錯体の使用

$\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PPh}_3)_2$  (錯体3~9) によって触媒されたノルボルネンの重合の速度論的研究

錯体3~9によってノルボルネンを $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中で室温(RT)にておよそ150当量/時の速度で重合して定量的収率でポリノルボルネンを得る。全ての反応は、

完全開始反応を示す緑茶色から橙色への特徴的な色変化を伴っていた。得られたポリマーは $^1\text{H-NMR}$ によって測定したところ約90%がトランス形である。しかしながら、本発明の触媒はほぼ単分散のポリマーを生じさせ( $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$  (錯体A) についての1.25と比べると、 $\text{PDI} = 1.04 \sim 1.10$ )、測定された開始反応速度と一致する。 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$  (錯体A) について観察されたように、錯体3～9は、成長しているアルキリデン ( $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  17.79ppm(d t)) が反応中に安定であることからリビング系に対する一般的な基準を満たしており、このポリマーの分子量は[触媒] / [モノマー] 比に線形依存性を示す。

メタセシス活性におけるアルキリデン部分のパラ置換基の影響を定性的に評価した。錯体3～9 ( $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $[\text{Ru}] = 0.022\text{M}$ ) を主成分とする触媒を $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液中でノルボルネン( $[\text{モノマー}] = 0.435\text{M}$ )で処理した。開始反応及び成長反応についての擬一次速度定数はそれぞれ、錯体3～9の $\text{H}_\alpha$ 共鳴を対応する成長しているアルキリデン種の共鳴に対し積分し、内部標準フェロセンに対して減少するモノマーの濃度を監視することによって得られた。 $k_i$ 及び $k_p$ の推定値を表IIIに示す。

表III

錯体	X	開始反応速度定数 $k_i$ ( $\times 10^{-3}/\text{mol} \cdot \text{sec}$ )	成長反応速度定数 $k_p$ ( $\times 10^{-3}/\text{mol} \cdot \text{sec}$ )	$k_i / k_p$
3	H	11.5	1.28	9.0
4	NMe <sub>2</sub>	3.32	1.28	2.6
5	OMe	3.34	1.28	2.6
6	Me	3.69	1.28	2.9
7	F	6.19	1.28	4.8
8	Cl	1.56	1.28	1.2
9	NO <sub>2</sub>	2.91	1.28	2.3

a  $[\text{Ru}] = 0.022\text{M}$ ;  $[\text{ノルボルネン}] = 0.435\text{M}$ 、 $\text{C}_6\text{D}_6$ 中、 $17^\circ\text{C}$ に対して  
表IIIからわかるように、開始反応速度に対する $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PPh}_3)_2$ の

Xの電子的影響は比較的小さいよう見える：最も速い場合（X=H（錯体3））の速度は最も遅い場合（X=Cl（錯体8））の速度の約 $10$ 倍であった。置換基Xの電子的影響に関する一般的な傾向は観察されなかった。触媒として $\text{RuCl}_2(\text{=CH-CH=CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ （錯体A）を用いた同様の反応条件下では、観察された開始反応は $<50\%$ であった。ノルボルネン消費が完了したとき、開始反応を行わなかったカルベンを分光光学的に同定した。その外挿比 $k_i/k_p = 6 \times 10^{-3}$ は錯体3～9について観察されたものの約 $1000$ 分の1である。これらの結果は、共役が、おそらく可能なメタロシクロブタン中間体に対して錯体3～9についての出発物質であるアリーリデン類の基底状態のエネルギーを低下させることによって、 $k_i$ を低減させていることを示唆するものである。ベンジリデン形の錯体3～9は $\text{RuCl}_2(\text{=CH-CH=CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ （錯体A）よりも優れた開始剤であるが、メタセシス触媒としての前者の使用は、ノルボルネン及びシクロブテン誘導体（それらの歪みエネルギーは $10 \sim 15 \text{ kcal/mol}$ を超えるものと計算されている）などの比較的高度に歪んだ環状オレフィンであるROMPに同様に限定されている。

#### $\text{RuCl}_2(\text{=CH-p-C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PCy}_3)_2$ （錯体10～16）のROMP活性

ベンジリデン $\text{RuCl}_2(\text{=CH-p-C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PCy}_3)_2$ （錯体10～16）は、それらの $\text{PPh}_3$ 類似体である錯体3～9と比べて非常に活性なROMP触媒である。ノルボルネンを除いて、官能化ノルボルネン、7-オキサンボルネン及び種々に置換されたシクロブテンを含む高歪みモノマーのROMPはリビングであり、非常に狭い分子量分布（ $\text{PDI} < 1.1$ ）を有するポリマーをもたらすことが証明された。 $\text{RuCl}_2(\text{=CH-CH=CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ （錯体B）に類似して、錯体10～16もシクロオクテン及び1,5-シクロオクタジエンのような低歪みシクロオレフィンを重合することができる。対応するポリマーは単分散ではない（ $\text{PDI}$ およそ $1.50 \sim 1.60$ ）が、これらの重合は触媒として $\text{RuCl}_2(\text{=CH-CH=CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ （錯体B）（ $\text{PDI}$ およそ $2.50$ ）を用いた場合よりもより急速にかつ有意により低度の多分散性の状態で進行する。しかしながら、これらの反応における「後部喰付き（back-biting）」の発生はより広幅の $\text{PDI}$ を引き起こす。したがって、これらの重合は、たとえ成長しているアルキリデンがシクロオクタジエンのROMPに対して $^1\text{H-NMR}(\delta 18.88(\text{t}))$ によって錯体10とともに

に観察されたとしても、リビングであるとみなすことはできない。

錯体10も  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2$  中でシクロオクタテトラエンと完全開始反応で反応するが、成長は生じず、容易な後部喰付きによってベンゼンの生成がもたらされる。 $\text{RuCl}_2(\text{=CH-CH=CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (錯体B) に比べて増大した錯体10~16の活性はより速い開始反応速度をもたらす。 $[(\text{シメン})\text{RuCl}_2]_2$ 、嵩高い第三ホスフィン及びトリメチルシリルジアゾメタンを含有する最近開発された触媒混合物はシクロオクテンのROMPを触媒することが見出された。

#### 非環状オレフィンのメタセシス

本発明者らは、最近、ビニルアルキリデン  $\text{RuCl}_2(\text{=CH-CH=CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (錯体B) が非環状オレフィン (例えばシス-2-ペンテン) に対してメタセシス活性を示すということを示した。そのターンオーバー数は、タングステン及びモリブデンを基材とする触媒の最良のものに比べて高いものではないが、ビニルアルキリデン  $\text{RuCl}_2(\text{=CH-CH=CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (錯体B) はルテニウムカルベン錯体によって誘導される非環状メタセシスの最初の例であった。しかしながら、遅い開始反応が触媒としてのその一般的な使用に対する目下の制約であった。ROMPにおけるそれらの非常に高い活性のために、ベンジリデン  $\text{RuCl}_2(\text{=CHPh})(\text{PCy}_3)_2$  (錯体10)

を用いて代表的に示したように (下記で論議)、錯体10~16は効果的な非環状メタセシス触媒であることが見出された。

#### $\text{RuCl}_2(\text{=CH-p-C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PCy}_3)_2$ (錯体10~16) を用いた速度論的研究

$\text{RuCl}_2(\text{=CH-p-C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PCy}_3)_2$  (錯体10~16) の開始反応速度に対するXの電子的影響は、それらの1-ヘキセンとの反応を調べることによって証明された。ペンチリデン  $\text{RuCl}_2(\text{=CH-n-Bu})(\text{PCy}_3)_2$  錯体22への完全で定量的な転化が全ての場合において観察された。擬一次反応速度定数をベンジリデン錯体10~16対ペンチリデン錯体22のH<sub>α</sub>共鳴の積分によって測定した。代表的なプロットを図1A及び1Bに示し、開始反応速度定数( $k_1$ )を表IVに示す。

表IV

錯体	X	開始反応速度定数 $k_1$ [ $\cdot 10^{-3}$ ]( $1/\text{mol} \cdot \text{sec}$ )
10	H	2.87
11	NMe <sub>2</sub>	0.31
12	OMe	1.01
3	Me	2.15
14	F	1.21
15	Cl	1.37
16	NO <sub>2</sub>	1.77

a [Ru]=0.01 M; [1-ヘキセン]=0.32M、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2$  中、 $T = 0^\circ\text{C}$  に対して  
触媒  $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PPh}_3)_2$  (錯体 3 ~ 9) を用いたノルボルネンのリビ  
ンゲール ROMP について観察されたように、置換されたベンジリデン類の中の  $k_1 \cdot$   
 $s$  の範囲は、ほぼ同程度の大きさである。一般的な傾向は認められないが、芳香  
族  $\pi$  系 (すなわち  $X \neq \text{H}$ ) へのあらゆる摂動が開始反応速度を低下させる。  $\text{RuCl}_2$   
 $(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$  (錯体 10) は、完全に反応しないビニリデン  $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)($   
 $\text{PCy}_3)_2$  (錯体 B) よりも約 1000 倍速く開始反応を行って上記の条件下でベンチリデ  
ン錯体 22 を生じさせる。

#### 代表的な錯体の構造

##### $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2$ (錯体 15) の X 線回折研究

錯体 10 ~ 16 の代表例である Cl 置換ベンジリデン  $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2$  の  
構造を単結晶 X 線回折研究によってさらに確認した。この錯体の ORTEP 図を  
図 2 に示し、選択した結合長及び結合角を下記の表 V に示す。この分析によって  
ほぼ直線形の Cl(1)-Ru-Cl(2) 角 ( $167.61^\circ$ ) を有するゆがんだ四角錐形の配位で  
あることが明らかになった。カルベン単位は P1-Ru-P2 平面に対して直角であり、  
アリール配位子はほんのわずかに Cl1-Ru-Cl2 平面に対してねじれている。 Ru-C  
1 結合距離は、関連した化合物  $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  [ $d(\text{Ru}-\text{C})=1.851(21)$ ]  
又は  $\text{RuCl}(\text{C}(\text{OMe})-\text{CH}-\text{CPh}_2)(\text{CO})(\text{Pi}-\text{Pr}_3)_2$  [ $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2 \cdot \text{F}_4$ ] [ $d(\text{Ru}-$

$\mu\text{-C})=1.874(3)]$ それぞれよりも短い(1.838(3)Å)。

表V

結合長 [Å]	
Ru-C 1	1.839(3)
Ru-C11	2.401(1)
Ru-C12	2.395(1)
Ru-P 1	2.397(1)
Ru-P2	2.435(1)
結合角 [°]	
C11-Ru-P 1	87.2(1)
P 1-Ru-C 1	97.5(1)
P 1-Ru-C12	91.5(1)
C11-Ru-P 2	90.8(1)
C 1-Ru-P 2	101.2(1)
C11-Ru-C 1	88.7(1)
C11-Ru-C12	167.6(1)
C 1-Ru-C12	103.7(1)
P 1-Ru-P 2	161.1(1)
C12-Ru-P 2	86.5(1)

## 実験の部

### 一般的な実験手順

全ての操作はアルゴン雰囲気下で標準シュレンク(Schlenk)技術を用いて行った。アルゴンはBASF R3-11触媒(Chematlog)及び4 Åモレキュラーシーブ(Linde)のカラムを通すことによって精製した。固体状の有機金属化合物は、窒素を充填した減圧雰囲気ドライボックス中又はアルゴン雰囲気下に移して保存した。<sup>NM</sup>R スペクトルはQE-300 Plus(300.1MHz <sup>1</sup>H; 75.5MHz <sup>13</sup>C)、JEOL GX-400(399.7MHz <sup>1</sup>H; 161.9MHz <sup>31</sup>P)、又はBruker AM 500(500.1MHz <sup>1</sup>H; 125.8MHz <sup>13</sup>C; 202.5MHz <sup>31</sup>P; 470.5MHz <sup>19</sup>F)分光計で記録した。

塩化メチレン及びベンゼンは活性アルミナのカラムに通し、アルゴン下で保存した。ベンゼン- $d_6$ 及び塩化メチレン- $d_2$ は三連続凍結-ポンプ-融解サイクルによって脱気した。 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、トリシクロヘキシルホスフィン、並びにジアゾアルカン類 $\text{H}_2\text{CN}_2$ 、 $\text{MeCHN}_2$ 、 $\text{EtCHN}_2$ 、 $\text{PhCHN}_2$ 、 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{CHN}_2$ 、 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMeCHN}_2$ 、 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{MeCHN}_2$ 、 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCHN}_2$ 、 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClCHN}_2$ 及び $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CHN}_2$ を文献の手順にしたがって調製した。ノルボルネンはナトリウム上で乾燥し、減圧移送してアルゴン下で保存した。シクロオクテン、1,5-シクロオクタジエン、及び1,3,5,7-シクロオクタテトラエンを $\text{CaH}_2$ 上で乾燥し、蒸留してアルゴン下で保存した。以下の化学薬品は市販品を入手してそのままの状態で使用した：エチレン、プロピレン、1-ブテン、シス-2-ブテン、1-ヘキセン、シス-3-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1,3-ブタジエン、1,2-プロパジエン、酢酸アリル、塩化アリル、4-ペンテン-2-オール、ジアリルマロン酸ジエチル、トリイソプロピルホスフィン、トリシクロペンチルホスフィン、ペンタン、エーテル、アセトン及びメタノール。

#### $\text{RuCl}_2(=\text{CHMe})(\text{PPH}_3)_2$ 及び $\text{RuCl}_2(=\text{CHEt})(\text{PPh}_3)_2$ (錯体 1 及び 2) の合成

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10ml) に  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (417mg, 0.43mmol) を溶かした溶液を、エーテルにジアゾエタン (1.90ml, 0.93mmol, 2.2当量) を溶かした  $-50^\circ\text{C}$ 、0.50M の溶液で  $-78^\circ\text{C}$  にて処理した。ジアゾエタンの添加によって橙褐色から緑褐色への色の变化及びわずかな泡立ちが観察された。冷却浴を取り去り、溶液を3分間攪拌し、

次いで蒸発乾固した。油状の残留物を数回少量の氷冷したエーテル (各 3 ml) で洗浄し、残った黄緑色の固体  $\text{RuCl}_2(=\text{CHMe})(\text{PPh}_3)_2$  を数時間減圧乾燥した。収量 = 246mg (78%)。  $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  18.47 (tq,  $J_{\text{PH}}=10.2\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}}=5.1\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 7.68~7.56 及び 7.49~7.36 (両方とも m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), 2.59 (d,  $^3J_{\text{HH}}=5.1\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ )。  $^{13}\text{C NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  320.65 (t,  $J_{\text{PC}}=9.9\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 134.76 (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の o-C), 132.06 (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の ipso-C), 130.38 (s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の p-C), 128.44 (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の m-C)。  $^{31}\text{P NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  29.99 (s,  $\text{PPh}_3$ )。元素分析:  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$  についての計算値: C, 62.99; H, 4.73; 実測値: C, 63.12; H, 4.61。



類似の手順にて、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (502mg, 0.52mmol) 及び、エーテルにジアゾプロパン (2.56ml, 1.15mmol, 2.2当量) を溶かした 0.45M 溶液から出発して  $\text{RuCl}_2(\text{=CHEt})(\text{PPh}_3)_2$  を調製した。橙褐色の微結晶性固体が得られた。収量 = 311mg (81%)。  $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta$  18.21 (tt,  $J_{\text{rH}}=10.8$ ,  $^3J_{\text{HH}}=6.6\text{Hz}$ ,  $\text{Ru=CH}$ ), 7.91~7.86 及び 6.97~6.80 (両方とも m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), 3.11 (dq,  $^3J_{\text{HH}}=^3J_{\text{HH}}=6.6\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.79 (t,  $^3J_{\text{HH}}=6.6\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )。  $^{13}\text{C NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  320.88 (t,  $J_{\text{pc}}=10.0\text{Hz}$ ,  $\text{Ru=CH}$ ), 134.36 (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の o-C), 132.27 (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の ipso-C), 129.89 (s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の p-C), 128.14 (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の m-C), 53.20 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 29.74 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )。  $^{31}\text{P NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  30.02 (s,  $\text{PPh}_3$ )。元素分析:  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$  についての計算値: C, 63.42; H, 4.91; 実測値: C, 62.85; H, 4.81。

#### $\text{RuCl}_2(\text{=CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (錯体 3) の合成

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20ml) に  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (2.37g, 2.47mmol) を溶かした溶液を、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  又はペンタン (3 ml) にフェニルジアゾメタン (584mg, 4.94mmol, 2.0当量) を溶かした  $-50^\circ\text{C}$  の溶液で  $-78^\circ\text{C}$  にて処理した。自然発生的な橙褐色から茶緑色への変化及び勢いのある泡立ちが観察された。冷却浴を取り去った後、溶液を 5 分間攪拌し、次いで約 3 ml まで濃縮した。ペンタン (20ml) を添加することによって緑色の固体を沈殿させ、その褐色の母液からカニユーレ濾過によって分離し、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3ml) に溶解し、ペンタンを用いて再沈殿させた。この操作を母液がほぼ無色になるまで繰り返した。残った灰緑色の微結晶性の固体を数時間減圧乾燥した。収量 = 1.67g (89%)。  $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta$  19.56 (t,  $J_{\text{rH}}=10.2\text{Hz}$ ,  $\text{Ru=CH}$ ), 7.80~7.64 及び 6.99~6.66 (両方とも m,  $\text{C}_6\text{H}_5$  及び  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ )。  $^{13}\text{C NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$

310.12 (t,  $J_{\text{pc}}=11.4\text{Hz}$ ,  $\text{Ru=CH}$ ), 155.36 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$  の ipso-C), 134.91 (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の m-C 又は o-C), 133.97 (d,  $J_{\text{pc}}=19.6\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の ipso-C), 130.44 (s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の p-C), 130.03, 128.71 及び 127.09 (全て s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.37 (s(br.),  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の m-C 又は o-C)。  $^{31}\text{P NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  30.63 (s,  $\text{PPh}_3$ )。元素分析:  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$  についての計算値: C, 65.65; H, 4.61; P, 7.87; 実測値: C, 65.83; H, 4.95; P, 7.93。

#### $\text{RuCl}_2(\text{=CH-p-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (錯体 4) の合成

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10ml) に  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (466mg, 0.49mmol) を溶かした溶液を、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 ml) に  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{CHN}_2$  (160mg, 0.98mmol, 2.0 当量) を溶かした  $-50^\circ\text{C}$  の溶液で  $-78^\circ\text{C}$  にて処理した。自然発生的な橙褐色から茶緑色への色の変化及び勢いのある泡立ちが観察された。冷却浴を取り去った後、溶液を10分間攪拌し、次いで溶媒を減圧除去した。褐色の残留物を最小量の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 ml) に溶解し、ペンタン (20ml) を添加して緑色の固体を沈殿させた。カニューレ濾過後、濾液が無色になるまでこの操作を繰り返した。残った黄緑色の微結晶性の固体を数時間減圧乾燥した。収量 = 317mg (78%)。  $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  18.30(t,  $J_{\text{rH}}=6.1\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 7.64(d,  $^3J_{\text{HH}}=8.7\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$  の o-H), 7.52~7.49(m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の o-H), 7.42(t,  $^3J_{\text{HH}}=7.5\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の p-H), 7.33(t,  $^3J_{\text{HH}}=7.5\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の m-H), 6.32(d,  $^3J_{\text{HH}}=8.7\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$  の m-H), 2.96(s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )。  $^{13}\text{C NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  309.68(t,  $J_{\text{rC}}=11.4\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 152.72(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$  の ipso-C), 135.01(m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の m-C 又は o-C), 133.57(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$  の o-C 又は m-C), 131.86(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の C), 130.20(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$  の o-C 又は m-C), 128.27(m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の m-C 又は o-C), 127.54(s(br.),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$  の p-C), 110.61(d,  $J_{\text{rC}}=21.5\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の ipso-C), 40.30(s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )。  $^{31}\text{P NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  34.84(s,  $\text{PPh}_3$ )。元素分析:  $\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{Ru}$  についての計算値: C, 65.14; H, 4.98; N, 1.69; 実測値: C, 65.28; H, 4.97; N, 1.80。

#### $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})(\text{PPh}_3)_2$ (錯体 5) の合成

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (12ml) に  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (561mg, 0.59mmol) を溶かした溶液を、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 ml) に  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMeCHN}_2$  (87mg, 0.59mmol, 1.0 当量) を溶かした  $-40^\circ\text{C}$  の溶液で  $-78^\circ\text{C}$  にて処理した。自然発生的な橙褐色から茶緑色への色の変化及び勢いのある泡立ちが観察された。冷却浴を取り去った後、溶液を5分間攪拌し、次いで溶媒を減圧除去した。茶緑色の残留物を最小量の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 ml) に溶解し、ペンタン (20ml) を添加して褐色の固体を沈殿させた。その茶緑色の溶液をカニューレ濾過によって分離し、減圧乾燥した。残った黄緑色の固体 (錯体 5) を繰り返シエーテル (各10ml) で洗浄し、数時間減圧乾燥した。収量 = 400mg (83%)。  $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta$  19.39(t,  $J_{\text{rH}}=8.7\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 7.85~7.72及び7.03~6.80(両方とも m

,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ 及び $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), 6.41(d,  $^3J_{\text{HH}}=8.7\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ のm-H), 3.22(s,  $\text{OCH}_3$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  309.20(t,  $J_{\text{rc}}=10.7\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 147.42(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ のipso-C), 135.56(擬t,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ のm-C又はo-C), 133.98(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ のo-C又はm-C), 131.46(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ のp-C), 130.43(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ のo-C又はm-C), 128.40(擬t,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ のm-C又はo-C), 126.82(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ のp-C), 113.95(d,  $J_{\text{rc}}=21.4\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ のipso-C), 55.77(s,  $\text{OCH}_3$ )。  $^{31}\text{P}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  32.50(s,  $\text{PPh}_3$ )。 元素分析:  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{OP}_2\text{Ru}$ についての計算値: C, 64.71; H, 4.69; 実測値: C, 65.23; H, 4.78。

#### $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{PPh}_3)_2$ (錯体6) の合成

錯体5の合成に用いたものと類似の方法にて、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (350mg, 0.37mmol) 及び $p-\text{C}_6\text{H}_4\text{MeCHN}_2$  (48mg, 0.37mmol, 1.0当量) から $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{PPh}_3)_2$ を調製した。褐色の微結晶性固体が得られた。収量=258mg(87%)。  $^1\text{H}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  19.55(t,  $J_{\text{rH}}=9.6\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 7.84~7.63及び7.02~6.80(両方ともm,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ 及び $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), 6.53(d,  $^3J_{\text{HH}}=7.8\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ のm-H), 1.68(s,  $\text{CH}_3$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  309.17(t,  $J_{\text{rc}}=10.9\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 153.34(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ のipso-C), 135.50(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ のo-C又はm-C), 134.96(m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ のm-C又はo-C), 132.13(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ のp-C), 130.39(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ のo-C又はm-C), 128.34(m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ のm-C又はo-C), 126.76(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ のp-C), 115.23(d,  $J_{\text{rc}}=21.4\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ のipso-C), 40.92(s,  $\text{CH}_3$ )。  $^{31}\text{P}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  31.29(s,  $\text{PPh}_3$ )。 元素分析:  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$ についての計算値: C, 66.00; H, 4.78; 実測値: C, 65.90; H, 4.75。

#### $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{F})(\text{PPh}_3)_2$ (錯体7) の合成

錯体3の合成に用いたものと類似の方法にて、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (960mg, 1.00mmol) 及び $p-\text{C}_6\text{H}_4\text{FCHN}_2$  (272mg, 2.00mmol, 2.0当量) から $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{F})(\text{PPh}_3)_2$ を調製した。錯体7は錯体3と似たようにして合成された。黄緑色の微結晶性固体が得られた。収量=716mg(89%)。  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  19.24(t,  $J_{\text{rH}}=9.0\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 7.65~7.62(m,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ のo-H), 7.50~7.44及び7.35~7.32(両方ともm,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), 6.62(t,  $^3J_{\text{HH}}=^3J_{\text{HF}}=8.9\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ のm-H), 152.21(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ のipso-C), 134.95(m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ のm-C又はo-C), 134.04(d,  $J_{\text{cF}}=19.5\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ のm-C), 13

0.56(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の p-C), 130.08 (d,  $J_{\text{CF}}=8.7\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$  の o-C), 128.47(m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の m-C 又は o-C), 115.67 (d,  $J_{\text{PC}}=21.8\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の ipso-C)。 $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  31.03(s,  $\text{PPh}_3$ )。 $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  45.63(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ )。元素分析:  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{FP}_2\text{Ru}$  についての計算値: C, 64.18; H, 4.38; 実測値: C, 64.42; H, 4.42。

#### $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2$ (錯体 8) の合成

実施例 2 で用いたものと類似の方法にて、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (350mg, 0.37mmol) 及び  $p-\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCHN}_2$  (111mg, 0.73mmol, 2.0 当量) から  $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2$  を調製した。緑色の微結晶性固体が得られた。収量 = 246mg (82%)。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  19.27(t,  $J_{\text{PH}}=9.2\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 7.51~7.44, 7.35~7.32 及び 6.67~6.63 (全て m,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  及び  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), 6.86(d,  $^3J_{\text{HH}}=8.8\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  の m-H)。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  307.34(t,  $J_{\text{PC}}=10.6\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 153.82(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  の ipso-C), 134.91(m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の m-C 又は o-C), 130.58(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の p-C), 128.87, 128.81 及び 127.85 (全て s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ), 128.48(s(br.),  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の m-C 又は o-C), 115.90 (d,  $J_{\text{PC}}=21.7\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の ipso-C)。 $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  30.47(s,  $\text{PPh}_3$ )。元素分析:  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$  についての計算値: C, 62.90; H, 4.30; 実測値: C, 62.87; H, 4.40。

#### $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (錯体 9) の合成

錯体 3 の合成に用いたものと類似の方法にて、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (604mg, 0.63mmol) 及び  $p-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CHN}_2$  (206mg, 1.25mmol, 2.0 当量) から  $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{PPh}_3)_2$  (錯体 9) を調製した。黄褐色の微結晶性固体が得られた。収量 = 398mg (76%)。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  19.47(t,  $J_{\text{PH}}=10.8\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 7.88~7.67, 7.38~7.33 及び 7.02~6.71 (全て m,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  及び  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ )。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  31

3.43(t,  $J_{\text{PC}}=11.2\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 158.40(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  の ipso-C), 148.11(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  の p-C), 135.49(m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の m-C 又は o-C), 132.21(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  の m-C), 130.91(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の p-C), 130.72(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  の o-C), 128.86(m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の m-C 又は o-C), 116.03 (d,  $J_{\text{PC}}=21.6\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の ipso-C)。 $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  32.27(s,  $\text{PPh}_3$ )。元素分析:  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Ru}$  についての計算値: C, 62.10; H,

4.24; N, 1.68; 実測値: C, 62.31; H, 4.66; N, 1.84。

$\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$  (錯体10) の合成

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10ml) に  $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_3$  (242mg, 0.31mmol) を溶かした溶液を、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 ml) にトリシクロヘキシルホスフィン (190mg, 0.68mmol, 2.2 当量) を溶かした溶液で処理し、室温で30分間攪拌した。溶液を濾過し、溶媒を減圧除去した。残留物を繰り返しアセトン又はメタノール (各 5 ml) で洗浄し、減圧乾燥した。紫色の微結晶性固体が得られた。収量 = 290mg (89%)。 $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  2.02(s,  $\text{Ru}=\text{CH}$ )(s,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 8.44(d,  $^3J_{\text{HH}}=7.6\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  の o-H), 7.56(t,  $^3J_{\text{HH}}=7.6\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  の p-H), 7.33(t,  $^3J_{\text{HH}}=7.6\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  の m-H), 2.62~2.58, 1.77~1.67, 1.46~1.39 及び 1.25~1.16 (全て m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ )。  $^{13}\text{C NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  294.72 (s,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 153.17 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$  の ipso-C), 131.21, 129.49 及び 129.27 (全て s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 32.49 (擬 t,  $J_{\text{a.p.p}}=9.1\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の ipso-C), 30.04 (s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の m-C), 28.24 (擬 t,  $J_{\text{a.p.p}}=4.5\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の o-C), 26.96 (s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の p-C)。  $^{31}\text{P NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  36.61 (s,  $\text{PCy}_3$ )。元素分析:  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$  についての計算値: C, 62.76; H, 8.82; 実測値: C, 62.84; H, 8.71。

$\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$  (錯体10) のワンポット合成

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40ml) に  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (4.0g, 4.17mmol) を溶かした溶液を、ペンタン (10ml) にフェニルジアゾメタン (986mg, 8.35mmol, 2.0 当量) を溶かした  $-50^\circ\text{C}$  の溶液で  $-78^\circ\text{C}$  にて処理した。ジアゾ化合物を添加すると、橙褐色から緑褐色への瞬間的な色の変化及び勢いのある泡立ちが観察された。反応混合物を  $-70^\circ\text{C}$  から  $-60^\circ\text{C}$  にて 5~10分間攪拌した後、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  にトリシクロヘキシルホスフィン (2.57g, 9.18mmol, 2.2 当量) を溶かした氷冷溶液をシリンジで添加した。茶緑色から赤への色の変化が生じた後、溶液を室温まで温めて30分間攪拌した。溶液を濾過し、容量が半分になるまで濃縮し、濾過した。メタノール (100ml) を添加

して紫色の微結晶性固体である錯体10を沈殿させ、濾取し、数回アセトン及びメタノール (各 10ml) で洗浄して数時間減圧乾燥した。収量 3.40g (99%)。

$\text{RuCl}_2(=\text{CH-p-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (錯体11) の合成

$\text{RuCl}_2(=\text{CH-p-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{PPh}_3)_3$  (316mg, 0.38mmol) 及びトリシクロヘキシルホ

スフィン(235mg, 0.84mmol, 2.0 当量) から出発して、錯体10を合成するのに用いた手順と類似の手順にて緑色微結晶性固体として $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{PCy}_3)_2$ を得た。収量284mg(86%)。 $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  18.77(s,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 8.25~8.14(s(vbr.),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$  の o-H), 6.55(d,  $^3J_{\text{HH}}=7.2\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$  の m-H), 2.97(s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.63~2.61, 1.80~1.67, 1.43~1.41及び1.21~1.17 (全てm,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ )。  $^{13}\text{C NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  286.13(s(br.),  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 151.28(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$  の ipso-C), 144.80, 134.85 及び110.50(全てs,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ ), 40.30(s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 32.54 (擬t,  $J_{\text{app}}=8.2\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の ipso-C), 30.10(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の m-C), 28.36(m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の o-C), 27.07(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の p-C)。  $^{31}\text{P NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  34.94(s,  $\text{PCy}_3$ )。元素分析:  $\text{C}_{45}\text{H}_{77}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{Ru}$  についての計算値: C, 62.41; H, 8.96; N, 1.62; 実測値: C, 62.87; H, 9.04; N, 1.50。

#### $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})(\text{PCy}_3)_2$ (錯体12) の合成

$\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})(\text{PPh}_3)_2$  (171mg, 0.21mmol) 及びトリシクロヘキシルホスフィン(130mg, 0.46mmol, 2.2 当量) から出発して、錯体10を合成するのに用いたものと類似の方法にて暗紫色の微結晶性固体として $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})(\text{PCy}_3)_2$ を得た。収量152mg(85%)。  $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  19.48(s,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 8.43 (s(br.),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$  の o-H), 6.82(d,  $^3J_{\text{HH}}=8.6\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$  の m-H), 3.82(s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.64~2.59, 1.78~1.68, 1.46~1.39及び1.26~1.15 (全てm,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ )。  $^{13}\text{C NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  290.90(s(br.),  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 148.34(s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$  の ipso-C), 134.91, 132.30及び128.83 (全てs,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ), 55.81(s,  $\text{OCH}_3$ ), 32.51 (擬t,  $J_{\text{app}}=9.1\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の ipso-C), 30.06(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の m-C), 28.28(擬t,  $J_{\text{app}}=5.2\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の o-C), 27.00(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の p-C)。  $^{31}\text{P NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  35.83(s,  $\text{PCy}_3$ )。元素分析:  $\text{C}_{44}\text{H}_{74}\text{Cl}_2\text{OP}_2\text{Ru}$  についての計算値: C, 61.96; H, 8.74; 実測値: C, 62.36; H, 8.71。

#### $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{PCy}_3)_2$ (錯体13) の合成

$\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{PPh}_3)_2$  (416mg, 0.52mmol) 及びトリシクロヘキシルホスフィン(321mg, 1.14mmol, 2.2 当量) から出発して、錯体10を合成するのに用いたものと類似の方法にて明紫色の微結晶性固体として $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{PCy}_3)_2$

)<sub>2</sub>を得た。収量385mg(88%)。<sup>1</sup>H NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 19.80(s, Ru=CH), d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.6Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me のo-H), 7.13(d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.6Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me のm-H), 2.08(s, CH<sub>3</sub>), 2.62~2.58, 1.77~1.67, 1.43~1.40及び1.22~1.17 (全てm, P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 293.86(t, J<sub>pc</sub>=8.3Hz, Ru=CH), 141.48(s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Meのipso-C), 131.56 及び129.85(両方ともs, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me), 32.52 (擬t, J<sub>app</sub>=9.2Hz, P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>のipso-o-C), 30.07(s, P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>のm-C), 28.26(擬t, J<sub>app</sub>=4.1Hz, P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>のo-C), 27.00(s, P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>のp-C), 22.39(s, CH<sub>3</sub>)。 <sup>31</sup>P NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 36.09(s, PCy<sub>3</sub>)。元素分析: C<sub>44</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ruについての計算値: C, 63.14; H, 8.91; 実測値: C, 63.29; H, 8.99。

#### RuCl<sub>2</sub>(=CH-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (錯体14) の合成

RuCl<sub>2</sub>(=CH-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (672mg, 0.84mmol)及びトリシクロヘキシルホスフィン(515mg, 1.84mmol, 2.2 当量)から出発して、錯体10を合成するのに用いたものと類似の方法にて紫色の微結晶性固体としてRuCl<sub>2</sub>(=CH-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を得た。収量583mg(83%)。 <sup>1</sup>H NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 19.86(s, Ru=CH), 8.52~8.50(s(br.), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Fのo-H), 7.00 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=<sup>3</sup>J<sub>HF</sub>=8.8Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Fのm-H), 2.63~2.59, 1.77~1.68, 1.47~1.40及び1.26~1.17 (全てm, P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 291.52(t, J<sub>pc</sub>=8.6Hz, Ru=CH), 162.10 (d, J<sub>cf</sub>=254.3Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Fのp-C), 150.57 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Fのipso-C), 134.10(d, J<sub>cf</sub>=8.9Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Fのo-C), 116.00 (d, J<sub>cf</sub>=21.3Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Fのm-C), 32.49(擬t, J<sub>app</sub>=9.3Hz, P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>のipso-C), 30.05(s, P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>のm-C), 28.22(擬t, J<sub>app</sub>=5.2Hz, P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>のo-C), 26.94(s, P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>のp-C)。 <sup>31</sup>P NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 36.60(s, PCy<sub>3</sub>)。 <sup>19</sup>F NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 45.47(s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)。元素分析: C<sub>43</sub>H<sub>41</sub>Cl<sub>2</sub>FP<sub>2</sub>Ruについての計算値: C, 61.41; H, 8.51; 実測値: C, 61.32; H, 8.59。

#### RuCl<sub>2</sub>(=CH-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (錯体15) の合成

RuCl<sub>2</sub>(=CH-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (543mg, 0.66mmol)及びトリシクロヘキシルホスフィン(408mg, 1.45mmol, 2.2 当量)から出発して、錯体10を合成するのに用いたものと類似の方法にて紫色の微結晶性固体としてRuCl<sub>2</sub>(=CH-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を得た。収量493mg(87%)。 <sup>1</sup>H NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 19.98(s, Ru=CH), 8.43(d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=

8.7Hz,  $C_6H_4Cl$  の o-H), 7.29(d,  $^3J_{HH}=8.7\text{Hz}$ ,  $C_6H_4Cl$  の m-H), 2.63~2.58, 1.76~1.68, 1.46~1.41 及び 1.25~1.17 (全て m,  $P(C_6H_{11})_3$ )。  $^{13}C$  NMR( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  291.52(t,  $J_{PC}=8.0\text{Hz}$ ,  $Ru=CH$ ), 151.81 (s,  $C_6H_4Cl$  の ipso-C), 134.64(s,  $C_6H_4Cl$  の p-C), 132.56 及び 129.51 (両方とも s,  $C_6H_4Cl$  の o-C 及び m-C), 32.51 (擬 t,  $J_{APp}=8.9\text{Hz}$ ,  $P(C_6H_{11})_3$  の ipso-C), 30.06(s,  $P(C_6H_{11})_3$  の m-C), 28.22 (擬 t,  $J_{APp}=5.2\text{Hz}$ ,  $P(C_6H_{11})_3$  の o-C), 26.96(s,  $P(C_6H_{11})_3$  の p-C)。  $^{31}P$  NMR( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  36.81(s,  $PCy_3$ )。 元素分析:  $C_{43}H_{71}Cl_2FP_2Ru$  についての計算値: C, 60.24; H, 8.35; 実測値: C, 60.22; H, 8.45。

#### $RuCl_2(=CH-p-C_6H_4NO_2)(PCy_3)_2$ (錯体16) の合成

$RuCl_2(=CH-p-C_6H_4NO_2)(PPh_3)_2$  (609mg, 0.73mmol) 及び トリシクロヘキシルホスフィン (452mg, 1.61mmol, 2.2 当量) から出発して、実施例11における手順と類似の手順にて赤紫色の微結晶性固体として  $RuCl_2(=CH-p-C_6H_4NO_2)(PCy_3)_2$  を得た。 収量 527mg (83%)。  $^1H$  NMR( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  20.71(s,  $Ru=CH$ ), 8.64 (d,  $^3J_{HH}=8.4\text{Hz}$ ,  $C_6H_4NO_2$  の o-H), 8.13(d,  $^3J_{HH}=8.4\text{Hz}$ ,  $C_6H_4NO_2$  の m-H), 2.63~2.58, 1.73~1.68, 1.47~1.40 及び 1.26~1.17 (全て m,  $P(C_6H_{11})_3$ )。  $^{13}C$  NMR( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  289.07(t,  $J_{PC}=7.6\text{Hz}$ ,  $Ru=CH$ ), 155.93(s,  $C_6H_4NO_2$  の ipso-C), 145.34(s,  $C_6H_4NO_2$  の p-C), 131.22 及び 125.06 (両方とも s,  $C_6H_4NO_2$  の o-C 及び m-C), 32.57 (擬 t,  $J_{APp}=9.2\text{Hz}$ ,  $P(C_6H_{11})_3$  の ipso-C), 30.05(s,  $P(C_6H_{11})_3$  の m-C), 28.16 (擬 t,  $J_{APp}=4.1\text{Hz}$ ,  $P(C_6H_{11})_3$  の o-C)。  $^{31}P$  NMR( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  38.11(s,  $PCy_3$ )。 元素分析:  $C_{43}H_{71}Cl_2NO_2P_2Ru$  についての計算値: C, 59.50; H, 8.25; N, 1.61; 実測値: C, 59.18; H, 8.25; N, 1.49。

#### $RuCl_2(=CHPh)(PCp_3)_2$ (錯体17) のワンポット合成

錯体17は、 $RuCl_2(PPh_3)_3$  (4.00g, 4.17mmol)、フェニルジアゾメタン (986mg, 8.35mmol, 2.0 当量) 及び トリシクロペンチルホスフィン (2.19g, 9.18mmol, 2.2 当量) を用いて、錯体10と似たようにして紫色の微結晶性固体として得られた。 錯体17の優れた溶解性のために、洗浄にはメタノールのみが用いられる。 収量 2.83g (92%)。  $^1H$  NMR( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  20.20(s,  $Ru=CH$ ), 8.47(d,  $^3J_{HH}=7.5\text{Hz}$ ,  $C_6H_5$  の o-H), 7.63(t,  $^3J_{HH}=7.5\text{Hz}$ ,  $C_6H_5$  の p-H), 7.36(t,  $^3J_{HH}=7.5\text{Hz}$ ,  $C_6H_5$  の m-H), 2



.68~2.62, 1.81~1.77, 1.62~1.52及び1.49~1.44(全てm,  $P(C_6H_5)_3$ )。  $^{13}C$  NMR( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  300.52(t,  $J_{pc}=7.6$ Hz,  $Ru=CH$ ), 153.38(s,  $C_6H_5$  の ipso-C), 130.99, 129.80及び129.53(全てs,  $C_6H_5$ ), 35.54(擬t,  $J_{app}=11.2$ Hz,  $P(C_6H_5)_3$  の ipso-C), 29.99及び26.39(両方ともs,  $P(C_6H_5)_3$ )。  $^{31}P$  NMR( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  29.96(s,  $PCp_3$ )。 元素分析:  $C_{37}H_{60}Cl_2P_2Ru$  についての計算値: C, 60.15; H, 8.19 ; 実測値: C, 60.39; H, 8.21。

#### $RuCl_2(=CHPh)(PiPr_3)_2$ (錯体18) のワンポット合成

錯体18は、 $RuCl_2(PPh_3)_3$  (4.00g, 4.17mmol)、フェニルジアゾメタン(986mg, 8.35mmol, 2.0 当量)及びトリイソプロピルホスフィン(1.79ml, 9.18mmol, 2.2 当量)を用いて、錯体17と似たようにして紫色の微結晶性固体として得られた。収量2.26g(93%)。  $^1H$  NMR( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  20.10(s,  $Ru=CH$ ), 8.52(d,  $^3J_{HH}=7.6$ Hz,  $C_6H_5$  の o-H), 7.36(t,  $^3J_{HH}=7.6$ Hz,  $C_6H_5$  の p-H), 7.17(t,  $^3J_{HH}=7.6$ Hz,  $C_6H_5$  の m-H), 2.88~2.85(m,  $PCHCH_3$ ), 1.19(dvt,  $N=13.6$ Hz,  $PCHCH_3$ )。  $^{13}C$  NMR( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  296.84(s(br.),  $Ru=CH$ ), 152.81(s,  $C_6H_5$  の ipso-C), 131.37, 129.54 及び 129.20(全てs,  $C_6H_5$ ), 22.99(vt,  $N=^2J_{pc}+^4J_{pc}=18.9$ Hz,  $PC HCH_3$ ), 19.71(s,  $PCHCH_3$ )。  $^{31}P$  NMR( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  45.63(s,  $PiPr_3$ )。 元素分析:  $C_{25}H_{48}Cl_2P_2Ru$  についての計算値: C, 51.54; H, 8.31 ; 実測値: C, 51.69; H, 8.19。

#### $RuCl_2(=CH_2)(PCy_3)_2$ (錯体19) の合成

$CH_2Cl_2$  (15ml) に  $RuCl_2(=CHPh)(PCy_3)_2$  (821mg, 1.00mmol) を溶かした溶液をエチレン雰囲気下、室温で15分間攪拌した。溶媒を減圧除去し、残留物を繰り返してアセトン又はペンタン (5 ml) で洗浄して数時間減圧乾燥した。暗紅色の微結晶性固体が得られた。収量745mg (定量的)。  $^1H$  NMR( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  18.94(s,  $Ru=CH_2$ ), 2.50~2.44, 1.81~1.70, 1.49~1.43及び1.25~1.23(全てm,  $P(C_6H_{11})_3$ )。  $^{13}C$  NMR( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  294.71 (t,  $J_{pc}=7.6$ Hz,  $J_{cH}=164.0$ Hz(ゲートデカップリング(gated decoupled)),  $Ru=CH$ ), 31.05(擬t,  $J_{app}=9.6$ Hz,  $P(C_6H_{11})_3$  の ipso-C), 29.58(s,  $P(C_6H_{11})_3$  の m-C), 28.20(擬t,  $J_{app}=5.3$ Hz,  $P(C_6H_{11})_3$  の o-C), 26.94(s,  $P(C_6H_{11})_3$  の p-C)。  $^{31}P$  NMR( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  43.74(s,  $PCy_3$ )。 元素分析:  $C_{37}H_{68}Cl_2P_2Ru$  についての計算値: C, 59.50; H, 9.18 ; 実測値: C, 59.42; H, 9.2

9。

 $\text{RuCl}_2(=\text{CHMe})(\text{PCy}_3)_2$  (錯体20) の合成

錯体19の合成に用いた手順と類似の手順にて、出発物質として $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$  (763mg, 0.93mmol) 及びプロピレン (又は2-ブテン) を用いて、 $\text{RuCl}_2(=\text{CHMe})(\text{PCy}_3)_2$  を赤紫色の微結晶性固体として得た。収量 691mg (98%)。 $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  19.26(q,  $^3J_{\text{HH}}=5.1\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 2.57(d,  $^3J_{\text{HH}}=5.1\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 2.59 ~ 2.53, 1.87~1.79, 1.57~1.50 及び 1.28~1.23 (全てm,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ )。  $^{13}\text{C NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  316.32(t,  $J_{\text{PC}}=7.6\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 49.14(s,  $\text{CH}_3$ ), 32.37(擬t,  $J_{\text{app}}=9.4\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の ipso-C), 29.87(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の m-C), 28.22(擬t,  $J_{\text{app}}=5.0\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の o-C), 26.94(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の p-C)。  $^{31}\text{P NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  35.54(s,  $\text{PCy}_3$ )。元素分析  $\text{C}_{38}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$  についての計算値: C, 59.58; H, 9.27; 実測値: C, 59.91; H, 9.33。

 $\text{RuCl}_2(=\text{CHEt})(\text{PCy}_3)_2$  (錯体21) の合成

錯体19の合成に用いた手順と類似の手順にて、出発物質として $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$  及び10倍過剰の1-ブテン (又はシス-3-ヘキセン) を用いて、 $\text{RuCl}_2(=\text{CHEt})(\text{PCy}_3)_2$  を赤紫色の微結晶性固体として得た。収量 616mg (97%)。  $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  19.12(t,  $^3J_{\text{HH}}=5.0\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 2.79(dq,  $^3J_{\text{HH}}=5.0\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}}=7.1\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.55~2.49, 1.84~1.81, 1.54~1.47 及び 1.26~1.23 (全てm,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ), 1.35(t,  $^3J_{\text{HH}}=7.1\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )。  $^{13}\text{C NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  322.59 (t,  $J_{\text{PC}}=9.3\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 53.48(s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 32.20(擬t,  $J_{\text{app}}=8.9\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の ipso-C), 29.85(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の m-C), 29.57(s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 28.22(擬t,  $J_{\text{app}}=4.6\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の o-C), 26.88(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の p-C)。  $^{31}\text{P NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  36.39(s,  $\text{PCy}_3$ )。元素分析:  $\text{C}_{39}\text{H}_{72}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$  についての計算値: C, 60.45; H, 9.37; 実測値: C, 60.56; H, 9.30。

 $\text{RuCl}_2(=\text{CH-n-Bu})(\text{PCy}_3)_2$  (錯体22) の合成

錯体19の合成に用いた手順と類似の手順にて、出発物質として $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$  (354mg, 0.43mmol) 及び1-ヘキセン (538  $\mu\text{l}$ , 4.30mmol, 10 当量) を用いて、 $\text{RuCl}_2(=\text{CH-n-Bu})(\text{PCy}_3)_2$  を赤紫色の微結晶性固体として得た。収量 328mg (95%)。  $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  19.24(t,  $^3J_{\text{H}}=5.1\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 2.74(dt,  $^3J_{\text{HH}}=5.1$ ,

$^3J_{HH} = 5.2\text{Hz}$ ,  $\text{CHCH}_2$ ), 2.56~2.47, 1.82~1.78, 1.70~1.68, 1.54~1.43, 1.26~1.22及び0.95~0.86(全てm,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 及び $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ )。  $^{13}\text{C NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  321.13(t,  $J_{PC} = 7.6\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 58.85(s,  $\text{CHCH}_2$ ), 32.25(擬t,  $J_{AP} = 9.4\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ のipso-C), 29.90(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ のm-C), 28.23(擬t,  $J_{AP} = 5.3\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ のo-C), 26.91(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ のp-C), 30.53, 22.94及び14.06(全てs,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ )。  $^{31}\text{P NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  36.05(s,  $\text{PCy}_3$ )。 元素分析:  $\text{C}_{41}\text{H}_{76}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$ についての計算値: C, 61.32; H, 9.54; 実測値: C, 61.51; H, 9.71。

#### $\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (錯体23) の合成

1,3-ブタジエンを、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15ml)に錯体10(703mg, 0.85mmol)を溶かした溶液に $-20^\circ\text{C}$ にて20秒間ゆっくりとバブリングする。溶液を10分以内で室温まで温めると、紫色から橙褐色への変化が観察される。溶媒を減圧除去し、残留物を繰り返しアセトン又はペンタン (5 ml) で洗浄して数時間減圧乾燥した。赤紫色微結晶性固体が得られた。収量 627mg(95%)。  $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  19.06(d,  $^3J_{HH} = 10.5\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 8.11(ddd,  $^3J_{HH} = 10.5$ ,  $^3J_{HH}$ シス=9.3,  $^3J_{HH}$ トランス=16.8Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.25(d,  $^3J_{HH}$ シス=9.3,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ の $\text{H}^{\text{cis}}$ ), 6.01(d,  $^3J_{HH}$ トランス=9.3,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ の $\text{H}^{\text{trans}}$ ), 2.59~2.53, 1.83~1.78, 1.52~1.47及び1.25~1.21 (全てm,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ )。  $^{13}\text{C NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  296.00(t,  $J_{PC} = 7.6\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 153.61(s,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 115.93(s,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 32.32(擬t,  $J_{AP} = 8.9\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ のipso-C), 29.82(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ のm-C), 28.15(擬t,  $J_{AP} = 5.1\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ のo-C), 26.91(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ のp-C)。  $^{31}\text{P NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  36.17(s,  $\text{PCy}_3$ )。 元素分析:  $\text{C}_{39}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$ についての計算値: C, 60.61; H, 9.13; 実測値: C, 60.79; H, 9.30。

#### $\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (錯体24) の合成

錯体23の合成に用いた手順と類似の手順にて、出発物質として錯体10(413mg, 0.50mmol) 及び1,2-プロパジエンを用いて、 $\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ を褐色の微結晶性固体として得た。収量 373mg(98%)。  $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  3.63(s,  $\text{Ru}=\text{C}=\text{CH}_2$ ), 2.71~2.64, 2.05~2.01, 1.81~1.53及び1.32~1.23 (全てm,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ )。  $^{13}\text{C NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  327.41(t,  $J_{PC} = 17.2\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{C}=\text{CH}_2$ ), 99.34(s,  $\text{Ru}=\text{C}=\text{CH}_2$ ), 33.30(擬t,  $J_{AP} = 8.9\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ のipso-C), 30.41(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ のm-C), 28.

32(擬t,  $J_{\text{app}}=5.0\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  のo-C), 27.02(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  のp-C)。 $^{31}\text{P}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  35.36(s,  $\text{PCy}_3$ )。元素分析:  $\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$  についての計算値: C, 60.14; H, 9.03; 実測値: C, 60.29; H, 8.91。

#### $\text{RuCl}_2(\text{=CHCH}_2\text{OAc})(\text{PCy}_3)_2$ (錯体25) の合成

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10ml)に錯体10(423mg, 0.51mmol)を溶かした溶液を、酢酸アリル(555  $\mu\text{l}$ , 5.10mmol, 10 当量)で $-20^\circ\text{C}$ にて処理した。溶液を10分以内に室温まで温めたところ、紫色から橙褐色への変化が観察された。溶媒を減圧除去し、残留物を繰り返し氷冷メタノール(各5ml)で洗浄して数時間減圧乾燥した。紫色の微結晶性固体 $\text{RuCl}_2(\text{=CHCH}_2\text{OAc})(\text{PCy}_3)_2$ が得られた。収量342mg(83%)。 $^1\text{H}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  18.90(t,  $^3J_{\text{HH}}=4.2\text{Hz}$ ,  $\text{Ru=CH}$ ), 4.77(d,  $^3J_{\text{HH}}=3.6\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{OAc}$ ), 2.09(s,  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ), 2.53~2.47, 1.81~1.70, 1.59~1.53及び1.26~1.22 (全てm,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ )。 $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  305.76(t,  $J_{\text{PC}}=7.6\text{Hz}$ ,  $\text{Ru=C}$ ), 170.41(s,  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ), 83.19(s,  $\text{CH}_2\text{OAc}$ ), 32.59(擬t,  $J_{\text{app}}=8.6\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  のipso-C), 29.94(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  のm-C), 28.23(m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  のo-C), 26.91(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  のp-C), 20.91(s,  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ )。 $^{31}\text{P}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  36.66(s,  $\text{PCy}_3$ )。元素分析:  $\text{C}_{39}\text{H}_{72}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$  についての計算値: C, 58.05; H, 8.99; 実測値: C, 58.13; H, 9.07。

#### $\text{RuCl}_2(\text{=CHCH}_2\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2$ (錯体26) の合成

錯体25の合成に用いた手順と類似の手順にて、出発物質として錯体10(583mg, 0.71mmol)及び塩化アリル(577  $\mu\text{l}$ , 7.08mmol, 10当量)を用いて、 $\text{RuCl}_2(\text{=CHCH}_2\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2$ を紫色の微結晶性固体として得た。収量552mg(80%)。 $^1\text{H}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  18.74(t,  $^3J_{\text{HH}}=4.5\text{Hz}$ ,  $\text{Ru=CH}$ ), 4.43(d,  $^3J_{\text{HH}}=4.8\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 2.55~2.50, 1.81~1.70, 1.59~1.52及び1.27~1.23 (全てm,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ )。 $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  303.00(t,  $J_{\text{PC}}=7.8\text{Hz}$ ,  $\text{Ru=C}$ ), 63.23(s,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 32.05(擬t,  $J_{\text{app}}=8.8\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  のipso-C), 29.50(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  のm-C), 27.81(擬t,  $J_{\text{app}}=5.2\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  のo-C), 26.56(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  のp-C)。 $^{31}\text{P}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  37.36(s,  $\text{PCy}_3$ )。元素分析:  $\text{C}_{38}\text{H}_{69}\text{Cl}_3\text{P}_2\text{Ru}$ についての計算値: C, 57.39; H, 8.74; 実測値: C, 57.55; H, 8.81。

### $\text{RuCl}_2(=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{OH})(\text{PCy}_3)_2$ (錯体27) の合成

錯体25の合成に用いた手順と類似の手順にて、出発物質として錯体10(617mg, 0.82mmol) 及び4-ペンテン-1-オール(823 $\mu\text{l}$ , 8.2mmol, 10当量) を用いて、 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{OH})(\text{PCy}_3)_2$  を紫色の微結晶性固体として得た。収量459mg(76%)。 $^1\text{H}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  19.20(t,  $^3J_{\text{HH}}=4.6\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 5.46(s(br.), OH), 2.82~2.78, 2.06~2.01及び1.62~1.58 (全てm,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.55~2.51, 1.84~1.81, 1.55~1.52及び1.26~1.23 (全てm,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  305.66(s,  $J_{\text{PC}}=7.3\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{C}$ ), 62.66(s,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 33.01 及び30.08(両方ともs,  $\text{CH}_2\text{C}-\text{H}_2$ ), 32.32(擬t,  $J_{\text{app}}=8.5\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の ipso-C), 29.94(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の m-C), 28.28(擬t,  $J_{\text{app}}=5.3\text{Hz}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の o-C), 26.91(s,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  の p-C)。  $^{31}\text{P}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  37.06(s,  $\text{PCy}_3$ )。元素分析:  $\text{C}_{40}\text{H}_{74}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{ORu}$  についての計算値: C, 59.69; H, 9.27 ; 実測値: C, 59.51; H, 9.09。

### 触媒として錯体3~9を用いたノルボルネンのROMP

ノルボルネン(59mg, 0.63mmol)を $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.7ml)に溶解し、室温にて $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.3ml) に錯体3~9 (6.25 $\mu\text{mol}$ )を溶かした溶液で処理した。反応混合物は3~5分以内に粘稠になり、茶緑色から橙色に色が変わった。溶液を室温で1時間攪拌し、次いで空気に曝して微量の2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール及びエチルビニルエーテルを含有する $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2ml) で処理した。得られた緑色の溶液を20分間攪拌し、短いシリカゲルカラムを通して濾過し、勢いよく攪拌したメタノール中に沈殿させた。単離し、数回メタノールで洗浄し、減圧乾燥して白色の粘着性のポリマーを得た。収率95~99%、およそ90%がトランス、 $M_n=31.5\sim 42.3\text{kg/mol}$ 、PDI (トルエン) : 1.04~1.10。

### 錯体3~9を用いたノルボルネンのROMPにおける開始反応速度及び成長反応速度の測定

錯体3~9を主成分とする触媒 $1.25\times 10^{-3}\text{mol}$  をNMR チューブ内に秤り取り、ベンゼン- $d_6$  (0.3ml)に溶解した。ベンゼン- $d_6$  (20 $\mu\text{l}$ )に溶かしたフェロセン保存溶液を内標準として添加した。これらの混合物を、ベンゼン- $d_6$  (250 $\mu\text{l}$ )にノルボルネン(23.5mg, 0.25mmol, 20 当量) を溶かした溶液で処理した。 $^1\text{H}$  NMRルー

チンをすぐに開始して40分以内に60スペクトルを取り、次いで5時間以内に200スペクトルを取った。開始反応速度定数( $k_i$ )を開始種及び成長種のH。共鳴の

積分によって決定した。成長反応速度定数( $k_p$ )をモノマー濃度の減少対内標準を監視することによって決定した。その結果を表III(上記)に示す。

#### 錯体10と3-メチル-1-ブテン及び3,3-ジメチル-1-ブテンとの反応

各NMRチューブ中で、塩化メチレン- $d_2$  (0.5ml)に錯体10(5.0mg,  $6.1 \mu\text{mol}$ )を溶かした溶液を、10当量の3-メチル-1-ブテン及び3,3-ジメチル-1-ブテン( $61.0 \mu\text{mol}$ )でそれぞれ処理した。後者の反応物については12時間以内には反応は観察されなかったのに対して、赤紫色から橙色への漸進的な(5分以内)色の変化は錯体10が3-メチル-1-ブテンと反応していることを示すものである。 $^1\text{H NMR}$ の $\delta$  1.8.96 (d,  $^3J_{\text{HH}}=7.5\text{Hz}$ ,  $\text{Ru}=\text{CHiPr}$ )、2.27(m,  $\text{CHCH}_3$ )及び1.01(d,  $^3J_{\text{HH}}=7.2\text{Hz}$ ,  $\text{CHCH}_3$ )における共鳴は $\text{RuCl}_2(=\text{CH-i-Pr})(\text{PCy}_3)_2$ の生成に帰属するものであり得る。しかしながら、これらのシグナルの強度は反応の進行中に増大せず、10分後、錯体19に対応する共鳴が優勢になった。

#### 触媒として錯体10~16を用いたシクロオクテン及び1,5-シクロオクタジエンのROMP

錯体10~16( $6.0 \mu\text{mol}$ )をそれぞれ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.5ml)に溶解し、そのままのシクロオクテン又は1,5-シクロオクタジエン( $3.0\text{mmol}$ , 500 当量)で室温にて処理した。紫色から橙色に色が変わって、反応混合物は3~5分以内に粘稠になった。溶液を室温で2.5時間攪拌し、空気に曝して微量の2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール及びエチルビニルエーテルを含有する $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5ml)で処理した。20分後、この粘稠な溶液を短いシリカゲルカラムを通して濾過し、勢いよく攪拌したメタノール中で沈殿させた。得られたポリマーを単離し、数回メタノールで洗浄し、減圧乾燥した。シクロオクテネマー(cycloocteneamer) (白色の粘着性のポリマー) : 収率95~100%、 $M_n=111\sim211\text{kg/mol}$ 、PDI (トルエン) : 1.51~1.63; ポリブタジエン : (白色のグルー様ポリマー) : 収率96~99%、56~68%がシス、 $M_n=57.9\sim63.2\text{kg/mol}$ 、PDI (トルエン) : 1.56~1.67。

触媒として錯体10~16を用いた1-ヘキセンの非環状メタセシスにおける開始反

### 応速度定数の測定

錯体10~16を主成分とする触媒 $6.05 \mu\text{mol}$ を NMRチューブに入れ、塩化メチレン- $d_2$  ( $550 \mu\text{l}$ )に溶解した。0℃にて1-ヘキセン ( $22.7 \mu\text{l}$ ,  $0.18\text{mmol}$ , 30 当

量)を添加し、 $^1\text{H}$  NMRルーチン (0℃)を開始し、40分以内に60スペクトルを取った。開始反応速度定数は錯体10~16及び22のH<sub>a</sub>共鳴の積分によって決定した。その結果を表IV (上記)に示す。

### $\text{RuCl}_2(\text{=CH-p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2$ (錯体15) の X線回折研究

塩化メチレン ( $0.5\text{ml}$ )に錯体15を溶かした濃厚溶液にヘキサンを24時間以内にゆっくりと拡散させることによって錯体15のマロンプリズム (maroon prism)を得た。 $0.2\text{mm} \times 0.3\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ の大きさの結晶を選択し、ガラス繊維の上にオイルで固定し、改良LT-1低温システムを備えたSiemens P4回折計に移した。ラウエ(Laue)対称、結晶クラス、単位セルパラメーター及び結晶の配向マトリックスの測定を標準技術にしたがって行った。低温 (158K) の強度データを $\text{MoK}_\alpha$ 照射を用いた $2\theta - \theta$ スキャン技術によって集めた。

7782の全てのデータを吸収並びにローレンツ及び分極作用について補正し、およそその絶対スケールに置いた。 $I$  (正味)  $< 0$ のすべての反射に値 $|F_o| = 0$ を割り当てた。フリーデル(Friedel)条件以外では系統吸光度も回折対称も存在しなかった。このモデルの改良によって中心対称三斜晶系空間群 $P1$ が正しい選択であることが証明された。

全ての結晶学的計算はUC L A Crystallographic Computing Package 又はSHELXTL PLUSプログラムを用いて行った。中性原子についての分析散乱係数を分析全体を通じて用いた；異常分散の実数成分 ( $\Delta f'$ ) 及び虚数成分 ( $i \Delta f''$ )の両方が含まれる。最小二乗法解析中の最小化された量は $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  (ここで $w^{-1} = \sigma^2(|F_o|) + 0.0002(|F_o|)^2$ である)であった。その構造は直接法 (SHELXTL) によって解析され、全(full)マトリックス最小二乗法技術によって正確にした。水素原子は、示差フーリエマップ (difference-Fourier map) から位置決めされ等方性温度パラメーターに含められた。このモデルの改良によって、 $|F_o| > 3.0\sigma(|F_o|)$ を有するそれらの6411のデータに対して正

確にされた726の変数について $R_f=3.5\%$ ,  $R_{w_f}=3.6\%$ , 及び $GOF=1.42$ を有する収れんがもたらされた。最終的な示差フーリエマップにより  $\rho_{\max}=0.52\text{e}\text{\AA}^{-3}$ を得た。



【図 1】

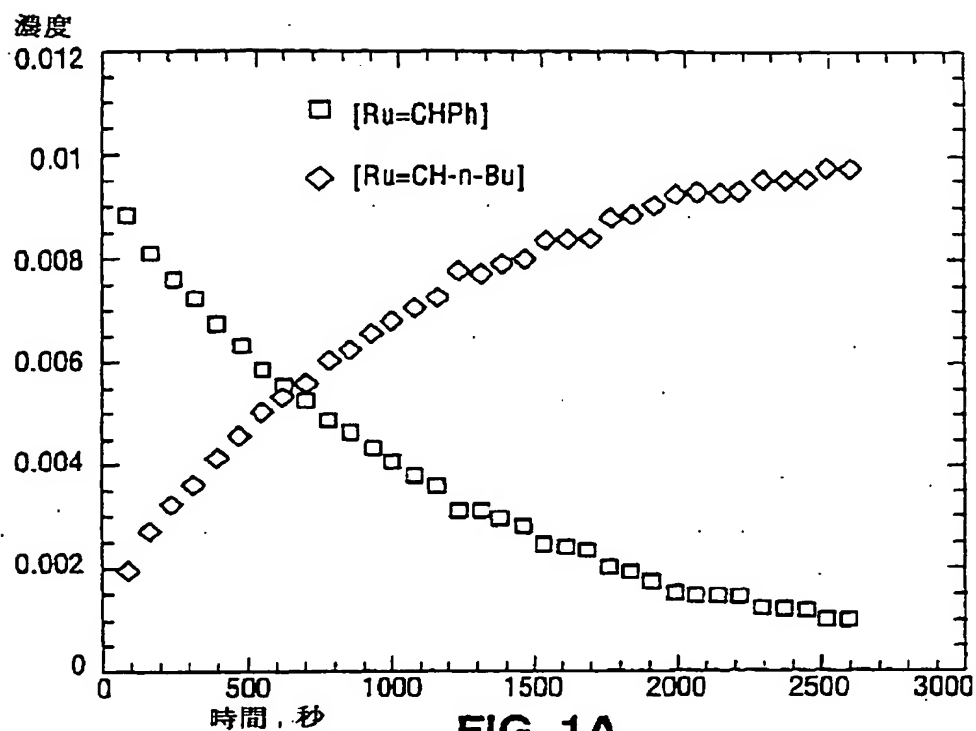


FIG. 1A

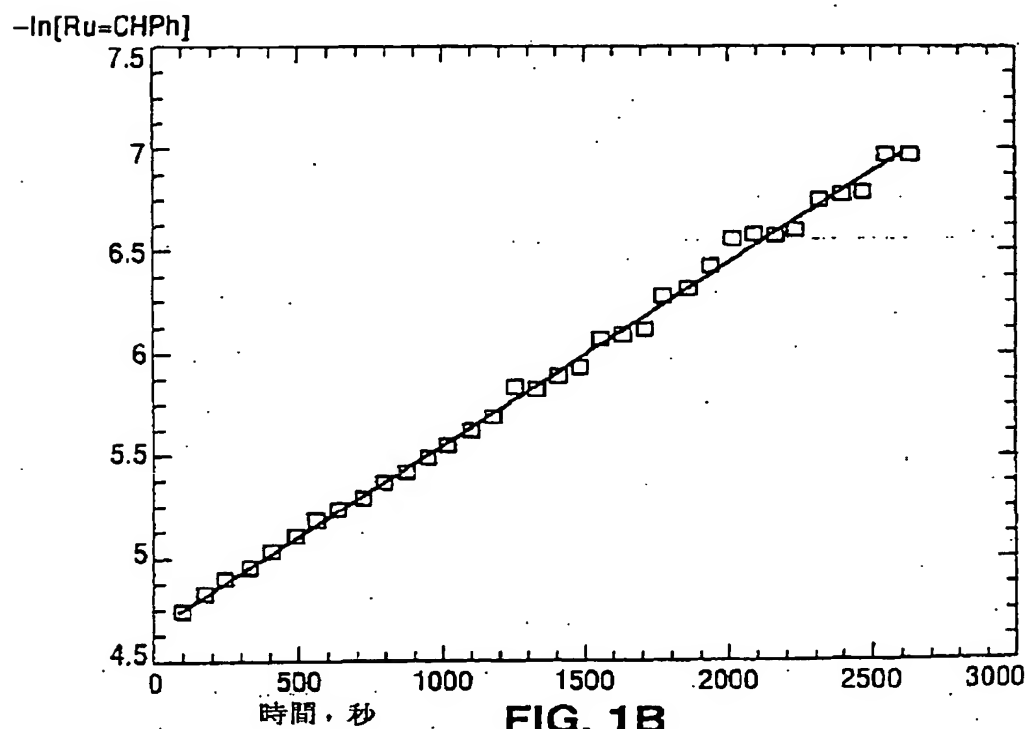


FIG. 1B

【図 2】

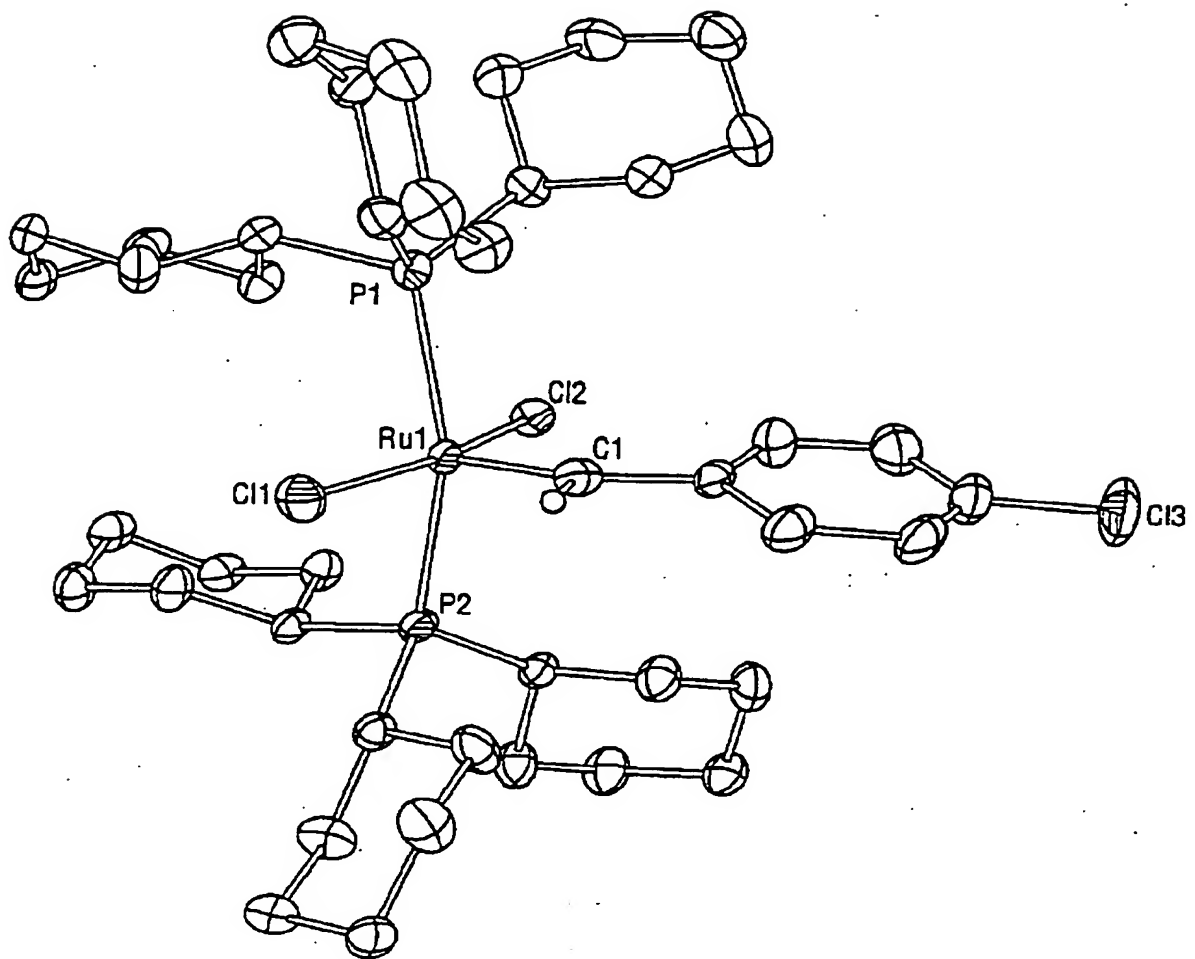


FIG. 2

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US96/12654

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : C08F 4/80, 32/04, 32/08; C07F 15/00; B01J 31/00  
US CL : 556/136; 526/92, 93, 171, 172, 190; 502/155

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 556/136; 526/92, 93, 171, 172, 190; 502/155

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
REGISTRY and CAS Databases

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,312,940 A (GRUBBS ET AL.) 17 May 1994, column 1, lines 44-66 and claims 1, 4 and 5.	1-9, 11-21 and 23
Y	US 5,342,909 A (GRUBBS ET AL.) 30 August 1994, claims 1-3.	30
X,P	SCHWAB, P. et al., A Series of Well-Defined Metathesis Catalysts-Synthesis of $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}_3)_2]$ and Its Reactions, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 02 October 1995, Vol. 34, No. 18, pages 2039-2041, see entire document.	1-24, 30, 37 and 38

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier documents published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 OCTOBER 1996

Date of mailing of the international search report

29 NOV 1996

Name and mailing address of the ISA/US  
Commissioner of Patents and Trademarks  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

Porfirio Nazario-Gonzalez

Telephone No. (703) 308-1235

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US96/12654

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Please See Extra Sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:  
1-24, 30, 37 and 38

Remark on Protest

☐  
☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US96/12654

## BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION WAS LACKING

This ISA found multiple inventions as follows:

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be searched, the appropriate additional search fees must be paid.

Group I, claim(s) 1-24, 30, 37 and 38, drawn to the compound of claim 1, process of polymerizing cyclic olefins using said compound and a process for synthesizing said compound.

Group II, claim(s) 25-29, drawn to the compound of claim 25.

Group III, claim(s) 31, drawn to a process of depolymerizing an unsaturated polymer.

Group IV, claim(s) 32 and 33, drawn to the process for synthesizing an unsaturated polymer by contacting a diene with the compound of claim 1.

Group V, claim(s) 34-36, drawn to a process for synthesizing polymers by metathesis polymerization.

Group VI, claim(s) 39, drawn to a process of synthesizing the compound of claim 39.

Group VII, claim(s) 40 and 41, drawn to a process of synthesizing the compound of claim 40.

Group VIII, claim(s) 42, drawn to a process of synthesizing the compound of claim 42.

The inventions listed as Groups I-VIII do not relate to a single inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons: the inventions are directed to different compounds and/or processes of using or making said compounds. Each process differ from one another in the use of reactants and also in the formation of the final product.

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 08/693,789

(32)優先日 1996年7月31日

(33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN

(72)発明者 シュヴァブ, ベーター

ドイツ連邦共和国 ディー-67098 バト  
タークハイム, クラホルンヴェグ 23

(72)発明者 ギエン, ソンビン, ティー,

アメリカ合衆国 60201-3116 イリノイ  
州, イヴァンストーン, プラット コート  
2044